

# Wechselwirkung von intensiven Laserfeldern mit Metallclustern - Energieabsorption durch Streuprozesse

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium*  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Universität Rostock



vorgelegt von  
Jörg Köhn  
aus Rostock

Dezember 2009

Gutachter: Prof. Dr. R. Redmer (Universität Rostock)  
Prof. Dr. P.-G. Reinhard (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)

Datum der Disputation: 23. Februar 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Semiklassische Elektronendynamik im mittleren Feld</b>	<b>7</b>
2.1 Thomas-Fermi-Vlasov-Molekulardynamik . . . . .	7
2.1.1 Liouville-Gleichung und kinetische Gleichung . . . . .	7
2.1.2 Quantenstatistische Formulierung . . . . .	10
2.1.3 Wignerverteilung und Vlasov-Gleichung . . . . .	12
2.1.4 Testteilchenmethode . . . . .	13
2.1.5 Die Teilchen-Gitter-Methode . . . . .	15
2.2 Der semiklassische Grundzustand . . . . .	15
2.2.1 Das homogene Fermigas . . . . .	16
2.2.2 Thomas-Fermi-Approximation . . . . .	17
2.2.3 Verallgemeinerte Thomas-Fermi-Approximation für Testteilchen . . . . .	18
2.3 Elektron-Elektron-Stöße . . . . .	20
2.3.1 Vlasov-Uehling-Uhlenbeck-Gleichung . . . . .	20
2.3.2 Das statisch abgeschirmte Potential . . . . .	22
2.3.3 Streuquerschnitte für Elektron-Elektron-Stöße . . . . .	26
<b>3 Anwendung auf Metallcluster und numerische Aspekte</b>	<b>31</b>
3.1 Grundzustand von Metallclustern . . . . .	31
3.1.1 Jellium-Modell . . . . .	32
3.1.2 Pseudopotential aus Gaußschen Ladungen . . . . .	32
3.1.3 Grundzustandsproblem mit Ionengeometrie . . . . .	34
3.2 Auswertung der Elektron-Elektron-Streuquerschnitte . . . . .	35
3.2.1 Amplituden-Phasen-Methode . . . . .	36
3.2.2 Numerische Realisierung . . . . .	37
3.3 Stoßterm in der Simulation . . . . .	41
3.3.1 Stoßkinematik . . . . .	42
3.3.2 Pauli-Blocking . . . . .	43
3.3.3 In-Medium-Elektron-Elektron-Stöße . . . . .	43

3.3.4	Hybrid-Ensemble-Methode . . . . .	46
3.4	Grenzen des VUU-Ansatzes . . . . .	47
3.4.1	Testteilchendarstellung . . . . .	47
3.4.2	Doppelzählung und Dichtelimitierung . . . . .	47
3.4.3	Stoßterm bei großen Abschirmlängen . . . . .	48
3.4.4	Dynamische Abschirmung . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Analyse dissipativer Einflüsse auf die Absorptions- und Ionisationsdynamik</b>	<b>49</b>
4.1	Anregung von Metallclustern durch Femtosekundenlaserpulse . . . . .	49
4.1.1	Anregung durch Einzelpulse . . . . .	49
4.1.2	Anregung mit Doppelpulsen . . . . .	52
4.1.3	Größenabhängigkeit . . . . .	54
4.1.4	Dichte- und temperaturabhängige VUU-Dynamik . . . . .	55
4.1.5	Zeitliche Entwicklung des Cluster-Nanoplasmas . . . . .	59
4.2	Korrektur der Streuquerschnitte . . . . .	62
4.3	Optische Eigenschaften von Metallclustern . . . . .	62
4.3.1	Optische Response und Dämpfung . . . . .	62
4.3.2	Expansionsbedingte Rotverschiebung des Oberflächenplasmons . . . . .	64
4.4	Dissipationskanäle und Energieabsorption . . . . .	67
4.4.1	Schwerpunktsbewegung und Teilchenwechselwirkung . . . . .	67
4.4.2	Dissipation durch den Clusterrand und die Ionen . . . . .	69
4.4.3	Dissipation durch Elektron-Elektron-Stöße . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Wechselwirkung von Metallclustern mit Wenigzyklenpulsen</b>	<b>75</b>
5.1	Atome in Wenigzyklenpulsen . . . . .	76
5.2	Energieabsorption und Ionisation von Natriumclustern in Wenigzyklenpulsen . . . . .	79
5.2.1	Response bei resonanter Anregung mit Wenigzyklenpulsen . . . . .	79
5.2.2	Winkel- und energieaufgelöste Elektronenemission . . . . .	82
5.3	Beschleunigung von Elektronen im Cluster . . . . .	85
5.3.1	Modelle zur Elektronenbeschleunigung . . . . .	85
5.3.2	Energie eines Elektrons im zeitabhängigen Potential . . . . .	87
5.3.3	Zeitaufgelöste Analyse der Elektronenbeschleunigung . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>
A	Numerische Details . . . . .	99
A.1	Bestimmung der Streuphase aus der radialen Wellenfunktion . . . . .	99
A.2	Numerische Quadratur mittels Hermite-Interpolation . . . . .	101
A.3	Runge-Kutta-Nyström-Verfahren RKN6(4) von Dormand et al. . . . .	102
A.4	Die AP5(3)-Methode im Vergleich mit anderen Verfahren . . . . .	102
B	Energie eines klassischen Elektrons im externen, zeitabhängigen Feld . . . . .	109
B.1	Bestimmung der Lagrangefunktion . . . . .	110

B.2    Hamiltonfunktion und Energie . . . . .	111
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>Danksagung</b>	<b>121</b>
<b>Erklärung</b>	<b>123</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Bezeichnung der Anfangs- und Endimpulse bei einem Stoßprozeß . . . . .	21
2.2	Absenkung des chemischen Potentials durch eine Probeladung . . . . .	23
2.3	Statische Abschirmlänge des idealen Fermigases . . . . .	26
2.4	Wahrscheinlichkeitsdichte eines gestreuten Elektrons . . . . .	28
3.1	Vergleich semiklassischer und quantenmechanischer Jellium-Grundzustände . .	33
3.2	Ionenstruktur der Natriumcluster $\text{Na}_{13}$ , $\text{Na}_{55}$ und $\text{Na}_{147}$ . . . . .	35
3.3	Amplituden der radialen Wellenfunktion für $l=0, 2, 4, 6$ . . . . .	38
3.4	Totale Streuquerschnitte für elastische Elektron-Elektron-Stöße . . . . .	41
3.5	Differentielle Streuquerschnitte für elastische Elektron-Elektron-Stöße . . . .	42
3.6	Innere Energie des idealen Fermigases . . . . .	45
3.7	Abgeschirmtes effektives Potential für Testteilchen . . . . .	46
4.1	Resonante und nichtresonante Anregung von $\text{Na}_{55}$ mit Einzelpulsen . . . . .	51
4.2	Absorptionsoptimale Anregung von $\text{Na}_{147}$ mit Doppelpulsen . . . . .	52
4.3	Energieabsorption und Ionisation bei Doppelpulsanregung . . . . .	54
4.4	Elektron-Elektron-Stoßfrequenz des Clusterplasmas . . . . .	56
4.5	Dichte, Temperatur und Abschirmlänge bei Doppelpulsanregung . . . . .	58
4.6	Pfad von $\text{Na}_{55}$ in der $n$ - $T$ -Ebene bei optimaler Doppelpulsanregung . . . . .	60
4.7	Pfade von $\text{Na}_{55}$ in der $n$ - $T$ -Ebene bei variiertem Pulsverzögerung . . . . .	61
4.8	Korrektur der Elektron-Elektron-Streuquerschnitte . . . . .	63
4.9	Optische Response von $\text{Na}_{55}$ mit einem Ionen- und einem Jelliummodell . . . .	64
4.10	Zeitentwicklung des Plasmons eines $\text{Na}_{55}$ -Clusters . . . . .	66
4.11	Absorptionsquerschnitt eines expandierten $\text{Na}_{55}$ -Clusters und des Na-Atoms . .	66
4.12	Anharmonische Beiträge des Hintergrundpotentials . . . . .	70
4.13	Inverse Lebensdauer des Plasmons . . . . .	71
4.14	Absorbierte Energie und kinetische Energie bei nichtresonanter Anregung . . .	74
5.1	Wenigzyklenpuls - Definition der „carrier-envelope phase“ . . . . .	75
5.2	Schema der atomaren Starkfeldionisation . . . . .	76
5.3	Reaktionsprodukte bei der Starkfeldionisation eines Atoms . . . . .	77
5.4	Phasengesteuerte Photoelektronenemission aus Xe-Atomen . . . . .	78
5.5	Resonante Anregung von $\text{Na}_{147}$ mit einem 3fs-Puls . . . . .	80
5.6	Phasenabhängige Elektronenemission in Wenigzyklenpulsen . . . . .	83

---

5.7	Reduzierte Emissionspektren von $\text{Na}_{147}$ -Jelliumsystemen . . . . .	84
5.8	Schema der laserassistierten Beschleunigung eines Elektrons im statischen Potential . . . . .	86
5.9	Schema der SPARC-Beschleunigung . . . . .	86
5.10	SPARC-Signatur in einem Wenigzyklenpuls . . . . .	88
5.11	Trajektorien schneller Elektronen aus einem $\text{Na}_{147}$ -Jellium-Cluster . . . . .	90
5.12	Zerlegung der Einteilchenenergie bei resonanter Anregung mit $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$	92
5.13	Zerlegung der Einteilchenenergie bei resonanter Anregung mit $I_0 = 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$	93
A.1	Numerische Effizienz der APM(5)3: Exponential-Potential . . . . .	104
A.2	Numerische Effizienz der APM(5)3: Morse-Potential . . . . .	106
A.3	Numerische Effizienz der APM(5)3: Bargmann-Potential . . . . .	107

# Tabellenverzeichnis

4.1	Energieabsorption nach nichtresonanter Anregung . . . . .	55
4.2	Plasmaparameter und EE-Stoßfrequenz bei resonanter Anregung von $\text{Na}_{147}$ . .	57
4.3	$\text{Na}_{55}$ -Modellsysteme mit aktiviertem und deaktiviertem Rand- und Ionenbeitrag	70



# Kapitel 1

## Einleitung

Cluster als Aggregate aus einer endlichen Zahl von Atomen oder Molekülen stellen vielfach einen besonderen Zustand kondensierter Materie dar. So lassen sich sehr verschiedene elektronische, chemische oder strukturelle Eigenschaften in Clustern desselben Materials nur durch Änderung der Zahl der Konstituenten realisieren. Prominente Beispiele dafür sind das Auftreten des Nichtmetall-Metall-Übergangs von Quecksilberclustern bei einer Größe von 150 Atomen [1], die überraschende Entdeckung der hohen Stabilität von Alkalimetallclustern mit elektronischen Schalenabschlüssen durch Knight et al. [2] oder auch die Entdeckung bis dahin unbekannter Modifikationen des Kohlenstoffs in Form von überaus stabilen, hohlkugelförmigen  $C_{60}$ -Strukturen [3] oder als Nanoröhren mit überragenden mechanischen Eigenschaften und extremer Wärmeleitfähigkeit [4].

Diese Beispiele untermauern die historisch gewachsene Motivation der Clusterphysik, den Aufbau der Materie und die Entwicklung ihrer Eigenschaften vom molekularen Bereich bis hin zum Festkörper auf fundamentaler Ebene zu erforschen. Daneben haben sich aus der schwingvollen Entwicklung der Lasertechnologie und der damit verbundenen Verfügbarkeit kurzer und intensiver Laserpulse im Laufe der letzten Jahre neue faszinierende Forschungsfelder für die Clusterphysik ergeben. Beispielsweise ermöglicht die Betrachtung der intensiven Laser-Materie-Wechselwirkung an endlichen Systemen wie Clustern gegenüber atomaren bzw. molekularen Targets einen fundamentalen Zugang zur Untersuchung der Rolle von Vielteilcheneffekten wie kollektiven Anregungen bei festkörperähnlicher Dichte in Abwesenheit von Dissipationsverlusten in umliegendes Material. Weiterhin lassen sich die Einflüsse von Volumen- bzw. Oberflächeneffekten auf den nichtlinearen Anregungsprozeß durch Variation der Teilchenzahl gezielt unterdrücken. Schließlich bieten Cluster den Vorzug, als überschaubare und experimentell sowie theoretisch vergleichsweise gut handhabbare Modellsysteme für die Wechselwirkung von intensiven Lichtfeldern mit komplexeren Vielteilchensystemen dienen zu können. Studien an Clustern können so zur Erkundung und Analyse der mikroskopischen Funktionsweise von Absorptions- oder Ionisationsmechanismen beitragen, die auch bei der Wechselwirkung von intensiven Laserfeldern mit makroskopischen Systemen wie Oberflächen und Festkörpern relevant sind. Letztere sind dem Experiment und einer theoretischen Beschreibung vergleichsweise schwer zugänglich.

Spezifische Besonderheiten von intensiven Laser-Cluster-Wechselwirkungen zeigten sich bereits in ersten bahnbrechenden Untersuchungen an Edelgasclustern, in denen die Emission extrem hochgeladener Ionen [5] sowie eine unerwartet effektive Energieabsorption aus dem Lichtfeld nachgewiesen werden konnten [6]. Daneben wurde in einer Vielzahl von Studien als Folge der äußerst effektiven Anregung der Cluster die Emission von schnellen Elektronen [7], von Röntgenstrahlung aus Innerschalenrekombination [8], von Hohen Harmonischen [9], von energiereichen Ionen [10, 11] und sogar das Auftreten laserinduzierter D-D-Fusion bei der Anregung von Deuterium-Clustern [12] beobachtet. Weiterführende Experimente zeigten zusätzlich, daß die Response stark von der Zeitstruktur des Laserfeldes abhängt. Zweiback et al. konnten nachweisen, daß die Absorption von Xenonclustern bei Pump-Probe-Anregung für einen optimalen Pulsabstand ein ausgeprägtes Maximum aufweist und sich der optimale Abstand mit zunehmender Clustergröße zu größeren Zeiten verschiebt [13]. In einem Experiment von Köller et al. an Platinclustern bei Anregung mit Laserpulsen variabler Dauer und fester Fluenz wurden die höchsten atomaren Ladungszustände nicht bei Einstrahlung der kürzesten und somit intensivsten Pulse, sondern bei deutlich gestreckten Pulsen gefunden [14].

Ein wichtiger Erklärungsansatz für die hohen Absorptionsquerschnitte und die beobachtete Abhängigkeit von der Pulsstruktur basiert auf dem weithin bekannten Nanoplasma-Modell von Ditmire [15], welches die Clusterdynamik stark vereinfacht im Bild eines sphärischen, expandierenden Plasmas beschreibt. Dabei wird zunächst die Plasmabildung aufgrund von Tunnel- und Stoßionisationsprozessen betrachtet, die rasch zur Herausbildung einer überkritischen Ladungsdichte<sup>1</sup> führt. Die Freisetzung quasifreier Elektronen in das Nanoplasma wird üblicherweise als innere Ionisation, die Emission in das Kontinuum als äußere Ionisation bezeichnet. Gemäß dem Nanoplasma-Modell vermindert die durch hydrodynamischen Druck getriebene Expansion des Clusters anschließend die Dichte des Systems, wobei beim Erreichen einer kritischen Dichte eine temporär starke Überhöhung der Energieabsorption vorhergesagt wird. Die Absorption wird dabei mit einem auf dem Drude-Modell basierenden Ansatz einer dielektrischen Kugel modelliert.

Eine äquivalente Sicht auf die Überhöhung der Absorption liefert das Bild einer Resonanz zwischen dem Laserfeld und dem sogenannten Mie-Plasmon, daß die kollektive Dipolschwingung der delokalisierten Elektronen gegenüber einem Ionenhintergrund beschreibt. In einer sphärischen Metallkugel ist die Energie des Mie-Plasmens durch

$$\hbar\omega_{\text{Mie}} = \hbar \sqrt{\frac{e^2 \langle q \rangle n_i}{3\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.1)$$

gegeben. Hierbei sind  $e^2 \langle q \rangle n_i$  die mittlere Ladungsdichte des Hintergrundes,  $\varepsilon_0$  die dielektrische Konstante und  $m_e$  die Elektronenmasse. Eine Resonanz mit einem Titan-Saphir-Laser (Wellenlänge 800 nm,  $\hbar\omega = 1,54$  eV) ergibt sich daraus für eine kritische Dichte der Hintergrundladung von etwa  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Für einen Xenoncluster und eine mittlere innere Ionisation von  $\langle q \rangle = +10$  erfordert diese Bedingung eine Expansion auf den dreifachen Radius. Im Fall eines Natriumclusters mit einer inneren Ionisation von  $\langle q \rangle = 1$  ist eine etwa 1,5-fache Expansion zum

<sup>1</sup>Ladungsdichte mit einer Plasmafrequenz weit oberhalb der Laserfrequenz

Erreichen der Resonanz erforderlich. Die Zeit, die hierfür benötigt wird, spiegelt sich in den optimalen Pulslängen bzw. Pulsabständen wider.

In der überwiegenden Zahl der Experimente mit intensiven Laserpulsen an Clustern wurden Edelgascluster bzw. Cluster aus Molekülen mit vergleichsweise großem Ionisationspotential (z. B.  $(\text{H}_2)_N$ ,  $(\text{N}_2)_N$ ) untersucht. Daraus ergibt sich eine relativ hohe Laserintensität in der Größenordnung von  $\geq 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  als Zündungsschwelle für die Freisetzung der ersten Leitungselektronen und die anschließende Herausbildung eines Nanoplasmas. Diese Tatsache rechtfertigt für diese Systeme die Verwendung klassischer Modelle bei der Beschreibung der in das Nanoplasma freigesetzten quasifreien Elektronen, da Quanteneffekte aufgrund der hohen Anregungsenergien rasch vernachlässigbar werden. Für eine im Vergleich zum Nanoplasma Modell deutlich detailliertere Beschreibung der Anregungs- und Zerfalldynamik werden daher molekulardynamische Ansätze verfolgt, in denen Ionen und quasifreie Elektronen klassisch propagiert werden und quantenmechanische Ionisationsprozesse auf atomarer Ebene durch effektive Raten beschrieben werden, s. [16–18]. Die Zündungsschwelle für edelgasartige Systeme verhindert aber gleichzeitig auch die Möglichkeit, Resonanzanregungen bei niedrigen Intensitäten bzw. geringer thermischer Anregung des Nanoplasmas zu realisieren.

Im Gegensatz dazu besitzen Metallcluster bereits im Grundzustand delokalisierte Elektronen – also ein kaltes Nanoplasma – und ausgeprägte kollektive Anregungen im Bereich linearer Response. Aus diesem Grund stellen Metallcluster interessante Modellsysteme zur Untersuchung kollektiver Effekte bei moderat nichtlinearer Anregung dar. Rechnungen an Natriumclustern im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDLDA<sup>2</sup>) sagen bereits für Laserintensitäten von  $10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$  die Möglichkeit einer zeitverzögerten Resonanzabsorption voraus [19], die analog zum vorstehend geschilderten Schema die Möglichkeit einer gezielten Steuerung der Energiedeposition und Ionisation durch die Pulsform unterstützt. In der Tat konnte in einem Pump-Probe-Experiment an Silberclustern durch Döppner et al. gezeigt werden, daß sich die optimale Verzögerung für die Emission hochgeladener atomarer Ionen und schneller Elektronen durch die Intensität des führenden Pulses kontrollieren läßt [20, 21], siehe Abb. 1.1.

Bei nichtlinearer Anregung der Cluster, insbesondere unter Resonanzbedingungen, durchläuft das Elektronenplasma durch Laserheizung und Expansion einen weiten Bereich von Temperaturen und Dichten. Startend als vollständig entartetes Fermigas, wird die Entartung des Elektronensystems durch die beginnende Öffnung des Phasenraums zunehmend aufgehoben und kann schon bei recht moderaten Laserintensitäten von  $10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  die Eigenschaften eines klassischen Systems annehmen. Im entarteten Fermigas sind Stöße zwischen Elektronen anfangs durch das Pauliprinzip verboten und werden mit zunehmender Phasenraumöffnung immer bedeutsamer. Diese Entwicklung des Elektronensystems führt die Beschreibung des Nanoplasmas mit Mean-Field-Verfahren (TDLDA, Vlasov-Ansatz) schnell an ihre Grenzen, da sie keinen Stoßterm enthalten. Im entgegengesetzten Fall liefern molekulardynamische Modelle in metallischen Systemen für den Grundzustand keine sinnvolle Beschreibung, sondern gewinnen erst bei verschwindender Entartung an Gültigkeit. In dem intermediären Entartungsbereich kann ein semiklassischer Ansatz mit Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Stößen, wie die VUU<sup>3</sup>-

<sup>2</sup>time-dependent local-density-approximation

<sup>3</sup>Vlasov-Uehling-Uhlenbeck

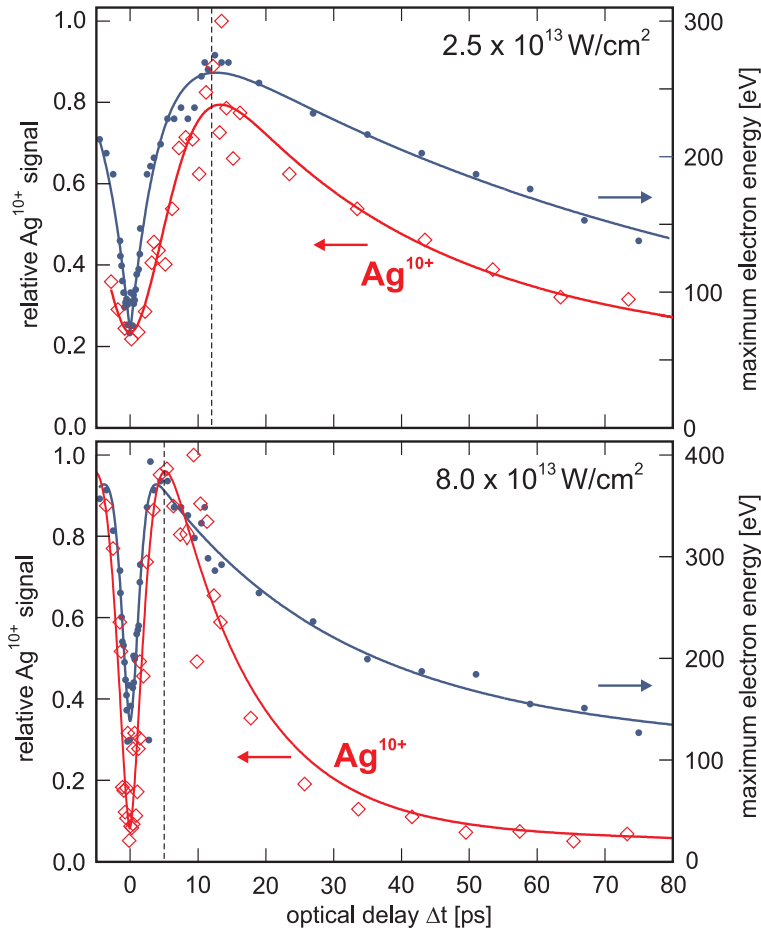


Abbildung 1.1: Vergleich der Ausbeuten von  $\text{Ag}^{10+}$ -Ionen (rot) sowie maximale kinetische Energien  $E_{\text{max}}$  der emittierten Elektronen (blau) nach der Doppelpulsanregung von großen Ag-Clustern (mittlerer Radius 4,5 nm) mit Laserintensitäten von  $2,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , oben, und  $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , unten (100 fs Pulslänge in beiden Fällen). Sowohl das Elektronen- als auch das Ionensignal zeigen eine starke Dynamik, ihre Maxima treten nahezu gleichzeitig auf. Entnommen aus [21].

Methode, seine Stärken voll ausspielen. Dieser Ansatz ist prinzipiell im gesamten Bereich vom Grenzfall des kalten, dichten Plasmas, in dem das Pauli-Prinzip Stöße unterdrückt, bis hin zum klassischen Regime anwendbar. In früheren Arbeiten wurde bereits mit VUU-Modellen die Ionisation sowie die winkelaufgelösten Photoemission an Natriumclustern untersucht [22, 23]. Der Einfluß der Elektron-Elektron-Stöße auf die Clusterdynamik bei Doppelpulsanregung wurde bislang noch nicht betrachtet und ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dabei wird zunächst wie in den früheren Arbeiten ein für den Grundzustand bestimmtes abgeschirmtes Wechselwirkungspotential zur Berechnung der Elektron-Elektron-Streuquerschnitte verwendet. Eine verbesserte Beschreibung ergibt sich aus der Nachführung des Wechselwirkungspotentials als Funktion der dynamischen Entwicklung von Dichte und Temperatur des Nanoplasmas. Die Entwicklung und Anwendung dieser methodischen Erweiterung bildet einen Kernpunkt der Arbeit.

In den bisher genannten Szenarien ist für die Clusterdynamik vor allem die Zeitstruktur der Einhüllenden des Laserfeldes von Belang. Für Pulse mit nur wenigen optischen Zyklen, die seit einigen Jahren routinemäßig generiert werden können, gewinnt als weiterer Parameter die Phasenverschiebung zwischen Einhüllender des Pulses und seiner Trägerwelle an Bedeutung. Durch gezielte Manipulation der Phasenbeziehung kann beispielsweise die Elektronenemission aus Atomen [24] und die zur Generierung von Attosekundenpulsen erforderliche Emission

hoher Harmonischer gesteuert werden [25]. Bislang liegen noch keine experimentellen Studien an Clustern und Nanopartikeln zu dieser Thematik vor. In dieser Arbeit soll die Wechselwirkung von Wenigzyklenpulsen mit Metallclustern als Modellsystem, stellvertretend für optisch hochaktive Vielteilchensysteme, untersucht werden. Der Fokus liegt dabei auf der Analyse der Phasenabhängigkeit der Elektronenspektren.



# Kapitel 2

## Semiklassische Elektronendynamik im mittleren Feld

Dieser Abschnitt stellt die Grundlagen der Behandlung stationärer und zeitabhängiger Fermi-Systeme dar. Es wird einerseits gezeigt, daß sich eine semiklassische Vlasov-Gleichung als Grenzfall aus dem quantenstatistischen Dichtematrix-Formalismus ableiten läßt. Das semiklassische Problem kann effektiv durch das Testteilchenverfahren und die Teilchen-Gitter-Methode gelöst werden. Eine konsistente Grundzustandstheorie ist durch ein erweitertes Thomas-Fermi-Modell gegeben.

Andererseits können auf der Basis einer quantenmechanischen Version der Boltzmann-Gleichung Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit Hilfe der binären Stoßapproximation behandelt werden und Quanteneffekte wie Pauli-Blocking einbezogen werden.

### 2.1 Thomas-Fermi-Vlasov-Molekulardynamik

#### 2.1.1 Liouville-Gleichung und kinetische Gleichung

Ausgangspunkt für die zunächst rein klassische Betrachtung eines Elektronensystems ist die zeitliche Entwicklung der  $N$ -Teilchen-Verteilungsfunktion  $\tilde{f}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, jeweils das Teilchen  $i$  im Phasenraumelement  $(\Delta^3 r_i, \Delta^3 p_i)$  an der Stelle  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  aufzufinden. Der statistische Charakter von  $\tilde{f}_N$  wird dadurch ausgedrückt, daß sie für ein ganzes Ensemble gleichartiger Systeme gilt. Die  $N$ -Teilchen-Verteilungsfunktion gehorcht der Liouville-Gleichung (z. B. [26])

$$\frac{d\tilde{f}_N}{dt} = \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0. \quad (2.1)$$

Sie läßt sich so deuten, daß sich ein von den  $N$  Teilchen eingenommenes Phasenraumvolumen zwar verzerren oder im Phasenraum bewegen kann, seinen Betrag jedoch zeitlich nicht ändert. Die Liouville-Gleichung enthält zwar die vollen Korrelationen zwischen allen Teilchen, eignet sich im allgemeinen aufgrund ihrer Komplexität jedoch nicht zur Lösung praktischer Viel-

teilchenprobleme. Das motiviert das Interesse an reduzierten Verteilungsfunktionen niedrigerer Ordnung  $k$ , die sich durch Integration über die Koordinaten der  $(N - k)$  Teilchen ergeben:

$$\tilde{f}_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_k) = \int \tilde{f}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_{k+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{k+1} \dots d\mathbf{p}_N. \quad (2.2)$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen kommt es nicht auf eine bestimmte Zuordnung von individuellen Teilchen zu Phasenraumelementen an, sondern nur auf ihre Besetzung durch irgendein Elektron. Um dies zu berücksichtigen, wird die allgemeine Verteilungsfunktion

$$f_k = \frac{N!}{(N - k)!} \tilde{f}_k \quad (2.3)$$

eingeführt. Die Kraft, die auf das Teilchen  $i$  wirkt, wird in zwei Anteile herrührend von externen Feldern und von der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen aufgespalten:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{i,\text{ext}} + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{i,j}. \quad (2.4)$$

Einsetzen in den letzten Term von (2.1) liefert:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{p}}_i \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_i} &= \sum_{i=1}^{N-1} \left[ (\mathbf{F}_{i,\text{ext}} + \mathbf{F}_{i,N}) \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N-1} \mathbf{F}_{i,j} \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_j} \right] + \\ &+ \sum_{j=1}^{N-1} \mathbf{F}_{N,j} \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_j} + \mathbf{F}_{N,\text{ext}} \frac{\partial \tilde{f}_N}{\partial \mathbf{p}_N} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Passend zu den reduzierten Verteilungsfunktionen werden auch entsprechende Kräfte mit einem Wechselwirkungsbeitrag bis zum  $k$ -ten Teilchen als

$$\mathbf{F}_i^{(k)} = \mathbf{F}_{i,\text{ext}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^k \mathbf{F}_{i,j} \quad (2.6)$$

definiert. Mittels Integration über die Teilchen  $N, N - 1$  bis  $k$  in der Zerlegung (2.5) und Verwendung der Definition der allgemeinen  $k$ -Teilchen-Verteilungsfunktion (2.3) ergibt sich

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \sum_{i=1}^k \dot{\mathbf{r}}_i \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^k \mathbf{F}_i^{(k)} \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{p}_i} + \int \sum_{i=1}^k \mathbf{F}_{i,k+1} \frac{\partial f_{k+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{k+1} d\mathbf{p}_{k+1} = 0 \quad (2.7)$$

als Hierarchie von Gleichungen  $k$ -ter Ordnung, deren letzter Term wiederum Verteilungsfunktionen der Ordnung  $k + 1$  enthält. Diese BBGKY<sup>1</sup>-Hierarchie-Gleichungen (2.7) enthalten die gleiche Information wie die Liouville-Gleichung (2.1), weisen ihr gegenüber jedoch den Vorzug

<sup>1</sup>nach Born, Bogoljubow, Green, Kirkwood und Yvon



auf, daß durch Abbruch der Hierarchie auf möglichst niedriger Ebene und Festlegung entsprechender Abschlußbedingungen systematisch verbesserte Näherungen entwickelt werden können.

Für die vorliegende Arbeit ist ausschließlich die Gleichung erster Ordnung für die Einteilchenverteilungsfunktion

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{r}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_{1,\text{ext}} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = - \int \mathbf{F}_{1,2} \frac{\partial f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \quad (2.8)$$

von Interesse. Formal läßt sie sich mit Hilfe der durch

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) + g_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \quad (2.9)$$

definierten Zweiteilchenkorrelationsfunktion  $g_{12}$  weiter vereinfachen. Da hier Magnetfelder vernachlässigt werden, sind die Kräfte zwischen den Teilchen durch den Gradienten des Potentials bestimmt, im Falle eines Coulombpotentials folgt z. B.:

$$\mathbf{F}_{1,2} = - \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{q_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.10)$$

Hier bedeuten  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $q_i$  die Ladungen der jeweiligen Teilchen. Nach Einsetzen von (2.9) in (2.8) und unter Berücksichtigung von (2.10) verbleibt nur noch der Beitrag der Korrelationsfunktion unter dem Integral der rechten Seite von (2.8):

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{r}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + q_1 \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) \rangle \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = - \int \mathbf{F}_{1,2} \frac{\partial g_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2. \quad (2.11)$$

Hierin wurde das mittlere Feld als

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) \rangle = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int \frac{q_2 f_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 + \mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) \quad (2.12)$$

eingeführt, das neben dem Beitrag der anderen Elektronen auch die externen Felder der Ionen und des Laserfeldes enthält.

Sofern die Wechselwirkungen  $\mathbf{F}_{1,2}$  zwischen den Teilchen kurzreichweitig sind, lassen sie sich als Stöße zwischen individuellen Teilchen interpretieren und die rechte Seite erhält die Bezeichnung Stoßintegral. Wenn weiterhin die Anfangskorrelationen zwischen zwei Teilchen keine Rolle spielen (Markov-Prozesse), kann aus (2.11) die Boltzmann-Transportgleichung abgeleitet werden, deren quantenmechanisches Äquivalent in Abschnitt 2.3.1 diskutiert wird.

Die denkbar einfachste kinetische Gleichung für die Einteilchenverteilung ergibt sich aus (2.11) unter Annahme unkorrelierter Teilchen ( $g_{12} \equiv 0$ ). In diesem Fall verschwindet das Integral auf der rechten Seite und man erhält die stoßfreie Vlasov-Gleichung

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{r}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + q_1 \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) \rangle \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = 0, \quad (2.13)$$

die nur langreichweitige, kollektive Wechselwirkungen der Elektronen enthält. Die Bewegungsgleichungen (2.11) und (2.13) bilden die Grundlage zur Behandlung der Elektronendynamik im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Im folgenden werden die Indizes zur Kennzeichnung der Ordnung der reduzierten Verteilungsfunktionen weggelassen, da nur noch die Einteilchenverteilungsfunktion behandelt wird.

### 2.1.2 Quantenstatistische Formulierung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß sich eine semiklassische Vlasov-Gleichung als Grenzfall aus der quantenmechanischen Vielteilchendynamik ableiten läßt [27]. Dazu wird ein System von  $N$  wechselwirkenden Elektronen in einem zeitabhängigen externen Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  unter Vernachlässigung des Magnetfeldes betrachtet. Die zeitliche Entwicklung der entsprechenden antisymmetrischen  $N$ -Teilchen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)$  ist durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} V_{\text{ee}}(\underbrace{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}_{r_{ij}}) \right] \Psi \quad (2.14)$$

gegeben, wobei die rechte Seite der Gleichung den Ein-Teilchen-Hamiltonoperator und das Coulomb-Potential  $V_{\text{ee}} = e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ij})$  enthält. Die Schrödinger-Gleichung (2.14) ist für reale Vielteilchensysteme aufgrund der in ihr enthaltenen  $6N$  Ortskoordinaten zu komplex, um vollständig gelöst werden zu können. Um Näherungen zu Gl. (2.14) zu finden, ist es nützlich, das Problem mit Hilfe der Dichtematrix

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_N, t) = \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_N, t) \quad (2.15)$$

umzuformulieren [28, 29]. Die Dichtematrix kann analog zum Dichteoperator der Quantenstatistik interpretiert werden. Beispielsweise ist die Wahrscheinlichkeit, das System in einem Zustand zu finden, in dem jeder Ort  $\mathbf{r}_i$  mit einem Elektron besetzt ist, durch die Diagonalelemente bestimmt (dann ist  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i$ ). Die zeitliche Entwicklung von  $\tilde{\rho}$  folgt aus (2.14) und lautet

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho} = & \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}'_i) \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{i < j} (V_{\text{ee}}(r_{ij}) - V_{\text{ee}}(r'_{ij})) \right] \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_N, t). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Bis jetzt scheint sich jedoch das Problem nicht vereinfacht zu haben, da sich die Zahl der Variablen verdoppelt hat. Die Strategie wird klarer nach der Einführung der reduzierten  $k$ -Teilchen-Dichtematrizen

$$\rho^{(k)}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_k, \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_k, t) = \frac{N!}{(N-k)!} \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{r}'_1 \dots \mathbf{r}'_k, \mathbf{r}_{k+1} \dots \mathbf{r}_N, t) d^3 \mathbf{r}_{k+1} \dots d^3 \mathbf{r}_N \quad (2.17)$$

durch die Ersetzung aller  $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i$  bis auf  $k$  Raumkoordinaten und anschließende Integration über diese  $(N - k)$  Variablen. Um die Bewegungsgleichung der  $k$ -Teilchen-Dichtematrix zu erhalten, wird (2.17) in (2.16) eingesetzt und ebenfalls über alle bis auf  $k$  Koordinaten integriert. Die Ausdrücke  $(\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \nabla_{\mathbf{r}'_i}^2)$  und  $(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}'_i))$  verschwinden, sobald die  $i$ te Koordinate abintegriert ist. Ebenso heben sich die Wechselwirkungsterme  $(V_{ee}(\mathbf{r}_{ij}) - V_{ee}(\mathbf{r}'_{ij}))$  weg, wenn gestrichene und ungestrichene Koordinaten gleich sind. Für die Einteilchen-Dichtematrix ergibt sich

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \nabla_{\mathbf{r}'}^2) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}') \right) \rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int (V_{ee}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|) - V_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_2|)) \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_2. \quad (2.18)$$

Der erste Ausdruck auf der rechten Seite enthält alle Einteilchenbeiträge, während der zweite Wechselwirkungen durch Zweiteilchenbeiträge beschreibt und von der Matrix  $\rho^{(2)}$  abhängt. Entsprechend verlangt die Bewegungsgleichung für  $\rho^{(2)}$  die vorherige Kenntnis der Dreiteilchen-Dichtematrix  $\rho^{(3)}$ . Folglich führt die exakte Umformulierung zu einer Kette gekoppelter Bewegungsgleichungen für die reduzierten Dichtematrizen  $\rho^{(k)}$ , die ein quantenmechanisches Gegenstück zu der bereits eingeführten BBGKY-Hierarchie der klassischen statistischen Mechanik bildet. Um von praktischem Nutzen zu sein, muß die Gleichungskette an einer Stelle abgebrochen werden. Dazu sei hier der Fall betrachtet, daß nur Gl. (2.18) verwendet und mit einer Näherung von  $\rho^{(2)}$  abgeschlossen wird. Dabei wird die Zweiteilchen-Dichtematrix ersetzt durch das Produkt zweier Einteilchen-Dichtematrizen (Hartree-Näherung):

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2). \quad (2.19)$$

Damit kann das Integral in Gl. (2.18) ausgewertet werden und liefert

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \nabla_{\mathbf{r}'}^2) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \right) \rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.20)$$

Hier wurden die Wechselwirkungsterme durch ein effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \underbrace{\rho^{(1)}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'')}_{=n(\mathbf{r}'')} d^3 \mathbf{r}'' \quad (2.21)$$

ausgedrückt, wobei der zweite Term in Gl. (2.21) gerade das Hartree-Potential ist, das sich aus der Gesamtelektronendichte  $n(\mathbf{r}'')$  des Systems ergibt. Damit wurde eine geschlossene Näherung von Gl. (2.14) auf der Grundlage der Einteilchen-Dichtematrix gefunden.

### 2.1.3 Wignerverteilung und Vlasov-Gleichung

Um die Bewegungsgleichung der Einteilchen-Dichtematrix  $\rho^{(1)}$  als klassische kinetische Gleichung einer Verteilungsfunktion im Phasenraum auszudrücken, soll die Wigner-Darstellung

$$f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i\mathbf{p}\mathbf{q}/\hbar} \rho^{(1)}\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2}, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2}\right) d^3\mathbf{q} \quad (2.22)$$

verwendet werden [30]. Die Wigner-Verteilung  $f_W$  enthält die gleiche Information wie die Einteilchen-Dichtematrix (sie ist nur ihre Fouriertransformierte). Wie eine gewöhnliche Phasenraumverteilung ist  $f_W$  eine Funktion von Impuls und Ort, die im Gegensatz zu dieser aber auch negative Werte annehmen kann. Einteilchen-Observable können jedoch aus  $f_W$  wie aus einer klassischen Verteilungsfunktion berechnet werden. Zum Beispiel sind die Teilchen- und Stromdichte gegeben durch

$$n(\mathbf{r}) = \int f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{p} \quad \text{und} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -e \int \frac{\mathbf{p}}{m} f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{p}. \quad (2.23)$$

Die Dynamik von  $f_W$  folgt aus Gl. (2.20) mit

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i\mathbf{p}\mathbf{q}/\hbar} \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} (\nabla_{\mathbf{r}+\frac{\mathbf{q}}{2}}^2 - \nabla_{\mathbf{r}-\frac{\mathbf{q}}{2}}^2) + \right. \\ &\quad \left. + V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2}) - V_{\text{eff}}(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2}) \right] \rho^{(1)}(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2}, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2}) d^3\mathbf{q}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Unter Benutzung der Identität  $\nabla_{\mathbf{r}+\frac{\mathbf{q}}{2}}^2 - \nabla_{\mathbf{r}-\frac{\mathbf{q}}{2}}^2 = 2\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{q}}$  und der Taylorentwicklung des Potentials

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{s}) = e^{s \cdot \nabla_{\mathbf{r}}} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

vereinfacht sich (2.24) zu

$$\frac{\partial}{\partial t} f_W + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{r}} f_W - \frac{2}{\hbar} f_W \sin\left(\frac{\hbar}{2} \overleftarrow{\nabla}_{\mathbf{p}} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\mathbf{r}}\right) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.26)$$

Die Pfeile über den Nablaoperatoren im letzten Term sollen symbolisieren, daß  $\nabla_{\mathbf{p}}$  nur auf die Verteilungsfunktion und  $\nabla_{\mathbf{r}}$  ausschließlich auf das Potential wirkt. Die Sinusfunktion des Operatorprodukts kann in eine Reihe nach Potenzen von  $\hbar$  entwickelt werden und ergibt dann die sogenannte Wigner-Entwicklung. Wenn vorausgesetzt werden kann, daß sowohl das Potential als auch die Verteilungsfunktion hinreichend glatt sind, wird im Grenzfall  $\hbar \rightarrow 0$  die semiklassische Näherung erhalten, da nur der erste Term dieser Entwicklung einen Beitrag liefert ( $\lim_{x \rightarrow 0} \sin(ax)/x = a$ ). Damit nimmt die Bewegungsgleichung die gesuchte klassische Form

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \nabla_{\mathbf{r}} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.27)$$

an, in der die Änderung der Verteilungsfunktion mit der Zeit durch einen Drift- und einen Feldterm ausgedrückt wird. Die Gleichung (2.27) stellt, da die Sinusreihe nur ungerade Potenzen

enthält, eine Näherung zweiter Ordnung für die exakte zeitliche Entwicklung der Wignerverteilung dar. Es konnte damit gezeigt werden, daß die Vlasov-Gleichung (2.27) sowohl für den klassischen als auch für den semiklassischen Anwendungsfall gültig ist. Der Index der Verteilungsfunktion wird ab hier weggelassen.

Die Berechnung der zeitabhängigen Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  als Lösung von Gl. (2.27) muß selbstkonsistent mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff},t}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.28)$$

erfolgen. Die vorgenommenen Näherungen haben die Bewegungsgleichung auf ein klassisches Niveau reduziert, so daß typische Quanteneffekte wie Tunneln, Interferenz und Austausch nicht mehr enthalten sind. Dennoch können einige Quantenkorrekturen einbezogen werden, ohne die klassische Form der Gleichung aufzugeben. So ergibt die Hartree-Fock-Näherung anstelle von Gl. (2.19) einen Austauschbeitrag im Wechselwirkungsterm, der in lokaler Dichteapproximation (local density approximation, LDA) behandelt werden kann. Dies führt zu einem zusätzlichen Ausdruck in  $V_{\text{eff}}$ , dem Austauschpotential

$$V_x(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3}, \quad (2.29)$$

das der Dirac-Austauschenergie entspricht [31]. In ähnlicher Weise können Korrelationseffekte durch ein lokales Potential ausgedrückt werden [32, 33]. Eine semiklassische Formulierung des Pauli-Prinzips wird später im Abschnitt 2.2.1 diskutiert. Ohne das Vorliegen von Symmetriebeschränkungen erfordert die direkte Lösung der Vlasov-Gleichung die Propagation einer sechsdimensionalen Funktion im Phasenraum, die sich aus Gründen des enormen numerischen Aufwandes zumeist verbietet. Eine praktikable, sehr effiziente Lösung bietet das Testteilchenverfahren, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird. Es erfordert jedoch eine nichtnegative Verteilungsfunktion. Dies kann entweder durch die Glättung der schnell variierenden Anteile der Wignerfunktion oder durch geeignete Wahl des Anfangszustandes der Verteilungsfunktion erreicht werden. Sofern die Verteilungsfunktion nur zu irgendeinem Zeitpunkt stetig differenzierbar und nichtnegativ ist, bleibt sie es auch während ihrer gesamten zeitlichen Entwicklung, da eine Lösung der Vlasov-Gleichung dem Liouville-Satz gehorcht.

### 2.1.4 Testteilchenmethode

Viele Ansätze zur numerischen Behandlung der semiklassischen kinetischen Methoden stammen aus der Kernphysik, so auch das Testteilchenverfahren [34]. Die Grundidee dieses Verfahrens besteht darin, die stetige Verteilungsfunktion auf einen Schwarm von räumlich ausgedehnten Testteilchen abzubilden und die Zeitabhängigkeit der Verteilungsfunktion durch Anwendung der klassischen Bewegungsgleichungen auf die Testteilchenschwerpunkte zu erfassen.

Die Verteilungsfunktion läßt sich dann darstellen durch

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N_s} \sum_i^{N_{pp}} g_r(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) g_p(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)), \quad (2.30)$$

mit den Orten  $\mathbf{r}_i$  und den Impulsen  $\mathbf{p}_i$  der Testteilchen und den (hinreichend glatten) Gewichtsfunktionen  $g_r$  und  $g_p$  im Orts- und Impulsraum. Der Parameter  $N_s$  bestimmt die Anzahl von Testteilchen pro physischem Elektron und definiert die Gesamtzahl der Testteilchen  $N_{pp} = N N_s$ . Eine mögliche Wichtung stellen normierte Gaußfunktionen

$$g(\mathbf{x}) = \frac{1}{\pi^{3/2} d^3} e^{-x^2/d^2} \quad (2.31)$$

dar, wobei  $d$  zunächst nur die Bedeutung eines Glättungsparameters zukommt. Aus Gründen die gleich klar werden, sei die Einteilchen-Hamiltonfunktion definiert als

$$h_i^{pp}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) g_r(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3 \mathbf{r} \right], \quad (2.32)$$

mit den zugehörigen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial h_i^{pp}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = - \underbrace{\frac{\partial h_i^{pp}}{\partial \mathbf{r}_i}}_{= - \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}_i} g_r(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d^3 \mathbf{r}}. \quad (2.33)$$

Um zu erkennen, daß dies eine vernünftige Näherung der Vlasov-Propagation darstellt, wird (2.30) in (2.27) eingesetzt. Im Grenzwert  $d \rightarrow 0$  (Wichtung mit Delta-Distributionen) erhält man die Gl. (2.33) exakt. Für eine semiklassische Behandlung ist es allerdings notwendig, eine endliche Breite der Testteilchen zu wählen, um die Tendenz zur klassischen Thermalisierung zu unterdrücken [35]. Das muß nicht als Nachteil angesehen werden, da die endliche Breite im Husimi-Bild als Maß für eine semiklassische Unschärfe interpretiert werden kann [36].

Das Testteilchenverfahren besitzt daneben eine statistische Interpretation, wenn die Verteilungsfunktion als Ensemble gedeutet wird, das  $N_s$  verschiedene Mikrozustände des Systems enthält. Während der Propagation werden die Observablen einschließlich des effektiven Potentials zu einem bestimmten Zeitpunkt durch Mittelung über alle Mikrozustände erhalten und stellen damit statistische Mittelwerte dar.

Mit Hilfe der Testteilchen-Darstellung wird die semiklassische Dynamik auf die klassische Propagation von Testteilchen in einem selbstkonsistenten Potential abgebildet. Das entspricht der Vorgehensweise in PIC<sup>2</sup>-Simulationen bis auf die Tatsache, daß in PIC-Simulationen ein Testteilchen viele reale Teilchen zusammenfaßt, während hier ein Schwarm von gebrochenzahligen Testteilchen (typisch sind  $10^2 - 10^5$ ) ein physisches Teilchen darstellt. Jedoch nutzen beide Techniken in der Praxis dieselben effizienten numerischen Verfahren, wie die Teilchen-Gitter-Methode, um eine möglichst große Zahl von Testteilchen behandeln zu können.

---

<sup>2</sup>PIC: Particle In Cell

### 2.1.5 Die Teilchen-Gitter-Methode

Im allgemeinen erfordert die Kraftberechnung bei der Simulation der Dynamik eines Vielteilchensystems den größten Aufwand, da die auf ein Teilchen wirkenden Kräfte von allen anderen  $N - 1$  Teilchen abhängen. Das führt zur bekannten  $O(N^2)$ -Skalierung in direkten Teilchen-Teilchen-Verfahren, wie z. B. der Molekulardynamik-Simulation. Die Strategie der Teilchen-Gitter-Methode besteht in der Verwendung eines im Ortsraum diskretisierten Potentials und der Näherung der Kräfte durch finite Differenzen [37]. Im hier vorliegenden Fall kann sogar die Berechnung der Ableitungen entfallen, da die Kräfte direkt durch die Faltung des Potentials mit dem analytisch bekannten Gradienten der Gewichtsfunktion ausgedrückt werden können (s. Gl. (2.33)). Es ist klar, dass diese Teilchen-Gitter-Methode der direkten Kraftberechnung vorzuziehen ist, wenn sie numerisch besser skaliert als  $O(N^2)$ . Für den vorliegenden Fall ist das gegeben, wie gleich gezeigt wird. Bei einem Coulomb-wechselwirkenden System besteht die Kraftberechnung mittels der Teilchen-Gitter-Methode aus folgenden drei Schritten:

- (1) Aufbau der Ladungsdichte durch Projektion aller Teilchen auf das Gitter,
- (2) Berechnung des Potentials als Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter und
- (3) Kraftberechnung für alle Teilchen aus dem Potential.

Für das semiklassische Problem müssen nur die lokalen Potentiale der Ionen, des externen Laserfeldes und der Austausch- und Korrelationseffekte zum aus Schritt (2) erhaltenen Potential hinzugefügt werden. Die einzig wirklich aufwendige Teilaufgabe ist die Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter. Dazu werden häufig Algorithmen verwendet, die auf der Lösung im Frequenzraum basieren, resultierend in einer  $O(N \log(N))$ -Skalierung, falls die schnelle Fouriertransformation genutzt wird. Die diskrete Fourierdarstellung führt zu periodischen Randbedingungen, was die Methode natürlich für periodisch fortgesetzte Systeme sehr vorteilhaft erscheinen läßt. Wenn dies unerwünscht ist, muß zusätzlicher Aufwand betrieben werden, um Beiträge von Überzellen zu entfernen [38]. Bei nichtperiodischen Systemen, wie Nanopartikeln, ist es durch Anwendung von iterativen Mehrgitterverfahren sogar möglich, eine lineare Skalierung von  $O(N)$  zu erreichen [39, 40]. Dieses Mehrgitterverfahren wird bei der nachfolgend im Mittelpunkt stehenden Simulation von Metallclustern angewendet. Die Randbedingungen auf der Oberfläche der Simulationsbox werden dabei durch eine Multipolentwicklung der Ladungsverteilung im Inneren gesetzt.

## 2.2 Der semiklassische Grundzustand

Bis hier wurde ausschließlich die semiklassische Näherung der Dynamik diskutiert und Strategien zu ihrer effizienten numerischen Lösung aufgezeigt. Es fehlt noch eine konsistente Beschreibung des Grundzustands, die einen entsprechenden Anfangszustand, d. h. eine Anfangstestteilchenverteilung, bereitstellt. Eine brauchbare semiklassische Näherung des Grundzustandes kann aus der Theorie des idealen Fermigas und dem Thomas-Fermi-Modell abgeleitet werden.

### 2.2.1 Das homogene Fermigas

Das ideale Fermigas als denkbar einfachstes Modell eines fermionischen Vielteilchensystems geht von der Annahme nichtwechselwirkender Teilchen aus. Die daraus resultierenden Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung sind ebene Wellen. Die Beschränkung auf ein festes Volumen  $L^3$  mit periodischen Randbedingungen führt zur Zustandsdichte des Fermigases mit gepaarten Spins im  $k$ -Raum

$$g(\mathbf{k}) = \frac{2L^3}{(2\pi)^3}. \quad (2.34)$$

Die Besetzung jedes Zustands im  $k$ -Raum ist durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion

$$f_{\text{FD}}(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}\right)} \quad (2.35)$$

mit der Einteilchenenergie  $\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  und dem chemischen Potential  $\mu$  bestimmt. Für ein gegebenes chemisches Potential  $\mu$  findet man die Gesamtzahl der Teilchen in einem Volumen  $L^3$  als

$$N(\mu) = \int \frac{2L^3}{(2\pi)^3} f_{\text{FD}}(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu) d^3 \mathbf{k}. \quad (2.36)$$

Durch die Ersetzung  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  und Division durch das Volumen  $L^3$  kann die Teilchendichte als Integral über den Impulsraum ausgedrückt werden

$$n(\mu) = \int f(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} \quad \text{with} \quad f(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} f_{\text{FD}}(\epsilon(\mathbf{p}) - \mu), \quad (2.37)$$

wobei  $f(\mathbf{p})$  die Impulsverteilung des Fermigases darstellt. Das Pauli-Prinzip erscheint hier implizit mit  $f(\mathbf{p}) \leq 2/(2\pi\hbar)^3$  als obere Schranke der Verteilungsfunktion. Bei verschwindender Temperatur sind alle Zustände bis zum chemischen Potential vollständig besetzt, so daß die Verteilungsfunktion die Form einer Stufenfunktion

$$f^{T=0}(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \Theta(\mu - \epsilon(\mathbf{p})) \quad (2.38)$$

annimmt. Damit kann die kinetische Gesamtenergie als kinetische Energiedichte bei  $T = 0$  K als Funktion der Teilchendichte ausgedrückt werden

$$u_{\text{kin}}(n) = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{m} n^{5/3}, \quad (2.39)$$

wobei  $m$  die Teilchenmasse ist. Die Beziehung (2.39) kann schon zur Lösung von realen Problemen, wie der näherungsweisen Berechnung der Elektronenverteilung in einem Atom, verwendet werden. Dies führt auf die Thomas-Fermi-Approximation.



### 2.2.2 Thomas-Fermi-Approximation

Ursprünglich wurde die Thomas-Fermi-Theorie entwickelt, um die elektronische Struktur von schweren Atomen bei  $T = 0$  K zu beschreiben [41, 42]. Hier soll eine verallgemeinerte Variante der Thomas-Fermi-Theorie betrachtet werden, die aus einem Variationsprinzip abgeleitet wird und die originale Form als Spezialfall enthält. Die zentrale Idee ist es, die Elektronen als Fermigas bei verschwindender Temperatur in einem äußeren Potential unter Verwendung der lokalen Dichte-Approximation (LDA) zu beschreiben. Die Gesamtenergie kann dann mit Hilfe der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  als

$$E_{\text{tot}}[n(\mathbf{r})] = \int \left[ u_{\text{kin}}(n(\mathbf{r})) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right] d^3\mathbf{r} \quad (2.40)$$

geschrieben werden, der Ausdruck im Integral enthält dabei die genäherte kinetische Energiedichte des Fermigases, die Wechselwirkung mit einem äußeren Potential sowie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Zu beachten ist eine fehlerhafte Selbstwechselwirkung, die durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit seinem eigenen Beitrag zur Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  hervorgerufen wird. Hier wird angenommen, daß dieser Fehler klein für Systeme mit vielen Elektronen ist. Um die Dichte mit minimaler Energie, also den Grundzustand zu finden, muß das Variationsproblem

$$\frac{\delta}{\delta n} \left( E_{\text{tot}}[n] - \mu \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) = 0 \quad (2.41)$$

gelöst werden. Der Lagrange-Multiplikator  $\mu$  legt die Gesamtzahl der Elektronen fest. Gl. (2.41) läßt sich so deuten, daß die extremale Energie bei einer infinitesimalen Dichteänderung  $\delta n(\mathbf{r})$  konstant bleiben soll. Dies führt zu der Bedingung

$$n(\mathbf{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^2} [\mu - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]^{3/2}, \quad (2.42)$$

in der das effektive Potential durch

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.43)$$

gegeben ist. Damit ist nun der Thomas-Fermi-Grundzustand durch ein Paar selbstkonsistenter Gleichungen definiert worden. Für kugelsymmetrische Systeme kann das Problem durch Anwendung der Poisson-Gleichung auf eine nichtlineare, gewöhnliche Differentialgleichung zurückgeführt werden. Wenn das externe Potential  $V_{\text{ext}}$  wie bei einem Atomkern durch ein Coulomb-Potential dargestellt werden kann, ergibt sich die berühmte Thomas-Fermi-Gleichung [41, 42]. Im folgenden wird jedoch der unbeschränkte Fall betrachtet, der durch die Gl. (2.42) und (2.43) beschrieben wird.

Als einfachste Form der Dichtefunktionaltheorie (DFT) liefert die Thomas-Fermi-Approximation eine vernünftige, parameterfreie Beschreibung schwerer Atome, weist

jedoch auch ernsthafte Nachteile auf. Beispielsweise sagt die Thomas-Fermi-Theorie aufgrund der vernachlässigten Austauscheffekte instabile Moleküle voraus [43, 44]. Darüber hinaus liefert sie für die ersten atomaren Ionisationspotentiale viel zu kleine Werte. Um diese Probleme zu beheben, schlug Dirac [31] vor, Austauscheffekte wie bei der kinetischen Energie zu behandeln, d. h. durch Näherung der Austauschenergie mit dem Hartree-Fock-Ergebnis des Fermigases. Das führt zur Hinzunahme der Austauschenergiedichte in LDA

$$u_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{16\pi^2\epsilon_0}(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

zum Integranden in (2.40). Die Lösung des Variationsproblems ist ähnlich, ergibt aber einen zusätzlichen Ausdruck im effektiven Potential von (2.43). Das ist das LDA-Austauschpotential, welches bereits in (2.29) auftaucht.

Die Lösung dieses erweiterten Thomas-Fermi-Dirac-Modells kann manchmal unphysikalische Sprünge der Elektronendichte aufweisen. Daher erweist sich bei der hier angewendeten Testteilchenmethode die Glättung der Dichte durch die endliche Breite der Gewichtsfunktionen als vorteilhaft.

### 2.2.3 Verallgemeinerte Thomas-Fermi-Approximation für Testteilchen

Es sind einige Modifikationen des Thomas-Fermi-Modells notwendig, um eine mit der Testteilchendarstellung (2.30) kompatible Grundzustandstheorie zu erhalten. Ziel ist es, die Anfangsverteilung der diskreten Testteilchen, also ihre Schwerpunktspositionen und -impulse zu ermitteln. Dazu wird eine Dichte  $n_\delta(\mathbf{r})$  definiert, die die Teilchenzahldichte der Testteilchen im Raum angibt. Weiterhin wird als lokale Impulsverteilung die eines Fermigases bei verschwindender Temperatur angenommen (volle Besetzung aller Zustände bis zum lokalen Fermiimpuls). Dies gestattet die Anwendung der Näherung der kinetische Energiedichte des Fermigases (2.39), allerdings hier als Funktion der Testteilchendichte

$$u_{\text{kin}}(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2) n_\delta^{5/3}(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

Aus der Testteilchendichte wird die effektive Elektronendichte im Ortsraum  $n_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  durch Faltung mit der entsprechenden Gewichtsfunktion als

$$n_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int n_\delta(\mathbf{r}') g_r(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (2.46)$$

erhalten. Die effektive Dichte kann nun zur Beschreibung aller Beiträge zur potentiellen Energiedichte aus den externen Feldern, der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen sowie der Austauschwechselwirkung verwendet werden. Die Herleitung sei hier vereinfachend beschränkt auf ein externes Coulomb-Potential sowie die klassische Coulomb-Energie und liefert

$$u_{\text{pot}}[n_{\text{eff}}](\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_{\text{eff}}(\mathbf{r})n_{\text{eff}}(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} d^3\mathbf{r}''. \quad (2.47)$$

Die Abhängigkeit von der Testteilchendichte ist implizit enthalten, da sie zur Definition der effektiven Dichte benutzt wurde. Nach Integration der kinetischen und potentiellen Energiedichte und der Einführung eines Lagrangeschen Multiplikators lautet das Variationsproblem zur Minimierung der Gesamtenergie:

$$\delta n_\delta \left( \int \left[ u_{\text{kin}}(n_\delta(\mathbf{r})) + u_{\text{pot}}[n_{\text{eff}}](\mathbf{r}) - \mu n_\delta(\mathbf{r}) \right] d^3\mathbf{r} \right) = 0. \quad (2.48)$$

Die variierte Größe ist die Teilchendichte  $n_\delta$ , so daß die Variation des ersten und des letzten Ausdrucks analog zum Verfahren im letzten Abschnitt durchgeführt wird. Die Behandlung der potentiellen Energie ist komplizierter, da sie ein Funktional der effektiven Dichte ist. Die Anwendung der Kettenregel für Funktionalableitungen ergibt für die Variation des Ausdrucks in Klammern auf der linken Seite von (2.48)

$$\begin{aligned} & \int \left[ \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2) n_\delta^{2/3}(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta n_\delta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ & + \int \int \int \underbrace{\frac{\delta u_{\text{pot}}[n_{\text{eff}}](\mathbf{r})}{\delta n_{\text{eff}}(\mathbf{r}')} d^3\mathbf{r}}_{V_{\text{eff}}(\mathbf{r}')} \underbrace{\frac{\delta n_{\text{eff}}(\mathbf{r}')}{\delta n_\delta(\mathbf{r}'')} d^3\mathbf{r}'}_{g_r(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')} d^3\mathbf{r}' \delta n_\delta(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}'' = 0. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Integration über  $d^3\mathbf{r}$  im zweiten Term der linken Gleichungsseite liefert das effektive Potential zur potentiellen Energiedichte aus (2.47). Er nimmt die bekannte einfache Form

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n_{\text{eff}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.50)$$

an. Mit dieser Definition kann die  $d^3\mathbf{r}'$ -Integration in (2.49) ausgeführt werden. Schließlich wird noch das geglättete Testteilchenpotential

$$V_\delta(\mathbf{r}) = \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' \quad (2.51)$$

eingeführt. Einsetzen in (2.49) Umbenennung von  $\mathbf{r}''$  in  $\mathbf{r}$  führt dann zu

$$\int \underbrace{\left[ \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} (3\pi^2) n_\delta^{2/3}(\mathbf{r}) + V_\delta(\mathbf{r}) - \mu \right]}_{\equiv 0} \delta n_\delta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0. \quad (2.52)$$

Da der Integrand verschwinden muß, um diese Gleichung für jedes  $\delta n_\delta$  zu erfüllen, findet man schließlich durch Auflösung nach  $n_\delta$  die Bedingung für das Extremum der Energie

$$n_\delta(\mathbf{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^2} [\mu - V_\delta(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (2.53)$$

Es ist nicht sehr überraschend, daß die Struktur von (2.53) der von (2.42) entspricht, mit dem Unterschied, daß hier die Testteilchendichte  $n_\delta$  als Funktion des Testteilchenpotentials  $V_\delta$  ausgedrückt wurde. Wenn die Wichtung der Dichte im Grenzfall mit Delta-Distributionen  $n_{\text{eff}} = n_\delta$

erfolgt, und damit  $V_\delta$  in  $V_{\text{eff}}$  übergeht, wird wieder (2.42) exakt erhalten.

Für ein gegebenes externes Potential erfordert die Bestimmung des Testteilchen-Grundzustandes die selbstkonsistente Lösung von (2.46), (2.50), (2.51) und (2.53). Weitergehende Quantenkorrekturen infolge von Austausch- und Korrelationseffekten können leicht eingebaut werden, sofern sie sich in lokaler Dichteanäherung beschreiben lassen. In diesem Fall werden die entsprechenden Potentiale als Funktion der lokalen Dichte, wie beispielsweise für den LDA-Austausch (2.29), einfach zum effektiven Potential (2.50) addiert. Wenn die Testteilchendichte bereits bestimmt wurde, lassen sich die Orte durch einfaches Monte-Carlo-Sampling entsprechend  $n_\delta(\mathbf{r})$  ermitteln. Auf analoge Weise werden die lokalen Impulse unter Annahme einer homogenen Besetzung der lokalen Fermikugel bis zum lokalen Fermiimpuls

$$p_\delta^{\text{max}}(\mathbf{r}) = \left(3\pi^2\hbar^3 n_\delta(\mathbf{r})\right)^{1/3} \quad (2.54)$$

verteilt. Bei hinreichend feinem Sampling ( $N_s \gg 1$ ) und endlicher Breite der Gewichtsfunktionen  $d_r$  ist das semiklassische System stabil innerhalb der in 2.1.4 vorgestellten Propagation. Die Parameter  $N_s$  und  $d_r$  werden so gewählt, daß die Langzeitstabilität des Modells gewährleistet ist, d. h. daß die systematisch auftretende klassische Thermalisierung hinreichend unterdrückt wird [35, 40].

## 2.3 Elektron-Elektron-Stöße

Als Erweiterung des Vlasov-Formalismus sollen Korrelationen zwischen den Elektronen berücksichtigt werden, um auch Dissipation im Elektronensystem beschreiben zu können. Die Korrelationen werden aufbauend auf der Darstellung in 2.1.1 in binärer Stoßapproximation behandelt. Schließlich müssen das effektive Wechselwirkungspotential zwischen den stoßenden Teilchen und entsprechende elastische Stoßquerschnitte bestimmt werden.

### 2.3.1 Vlasov-Uehling-Uhlenbeck-Gleichung

Für ein verdünntes klassisches Elektronengas gelingt es, unter den in Abschnitt 2.1.1 angegebenen Voraussetzungen einen einfacheren Ausdruck für die rechte Seite von (2.11) zu finden [45]. Dabei ändert sich die Besetzung einer herausgegriffenen Phasenraumzelle  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)$  durch Stöße mit anderen Teilchen  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2)$  proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$  und zur Besetzung der Zelle durch die Teilchen vor dem Stoß  $f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}_2)$  (s. Abb. 2.1a)). Daher ergibt sich durch Integration über alle möglichen Richtungen vor und nach dem Stoß die Rate

$$I_V(\mathbf{p}_1) = \int W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2) d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2. \quad (2.55)$$

Aufgrund der Lokalität der Stöße (die Stoßpartner sollen sich beide am Ort  $\mathbf{r}$  aufhalten) genügt es, die Verteilungsfunktion als Funktion des Impulses anzugeben. Das Stoßintegral (2.55) wird Verlustterm genannt, da es dazu führt, daß Teilchen aus den Phasenraumzellen an den Stellen  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1), (\mathbf{r}, \mathbf{p}_2)$  in andere Zellen  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1), (\mathbf{r}, \mathbf{p}'_2)$  gestreut werden.

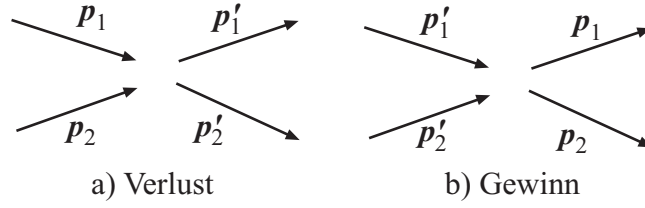


Abbildung 2.1: Bilanz über die Phasenraumbesetzung bei Stoßprozessen. Verlust in der Besetzung von  $p_1$  nach einem Stoß a), Gewinn in der Besetzung von  $p_1$  nach einem Stoß b).

In gleicher Weise kann die Rate, mit der Teilchen mit den Impulsen  $(r, p'_1)$  in die Phasenraumzelle  $(r, p_1)$  gestreut werden, als Gewinnterm ausgedrückt werden (s. Abb. 2.1b):

$$I_G(p_1) = \int W(p'_1, p'_2; p_1, p_2) f(p'_1) f(p'_2) dp_2 dp'_1 dp'_2. \quad (2.56)$$

Wegen der Invarianz der Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  gegenüber Zeitumkehr und Inversion

$$W(p_1, p_2; p'_1, p'_2) = W(p'_1, p'_2; p_1, p_2) \quad (2.57)$$

kann die Bilanz  $I_G - I_V$  gebildet werden und es resultiert

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + q \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = & \int W(p_1, p_2; p'_1, p'_2) \times \\ & \times (f(p_1) f(p_2) - f(p'_1) f(p'_2)) dp_2 dp'_1 dp'_2. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Dies ist die Boltzmann-Gleichung. Sie ist von zentraler Bedeutung für die klassische Beschreibung von Nichtgleichgewichts- und Transportprozessen in Vielteilchensystemen. Das Stoßintegral auf der rechten Seite treibt das System in die Richtung der entsprechenden Gleichgewichtsverteilung und bewirkt damit die Thermalisierung des Systems.

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(p_1, p_2; p'_1, p'_2)$  läßt sich durch den differentiellen Querschnitt für den Stoß zweier Teilchen ausdrücken. Aufgrund von Impuls- und Energieerhaltung folgt

$$\begin{aligned} W(p_1, p_2; p'_1, p'_2) = & \frac{d\sigma(p_1, p_2; p'_1, p'_2)}{d\Omega} \delta^{(3)}(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}'_2) \times \\ & \times \delta\left(\frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{p_1'^2}{2m_e} - \frac{p_2'^2}{2m_e}\right). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Nach Übergang zu den Schwerpunkts- und Relativgeschwindigkeiten der stoßenden Teilchen lassen sich einige Integrale in (2.58) wegen des elastischen Charakters der Stöße auswerten und man erhält

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + q \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{m} \int |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1| \frac{d\sigma(|\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1|, \theta)}{d\Omega} \times \\ \times (f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}_2) - f(\mathbf{p}'_1)f(\mathbf{p}'_2)) d\Omega d\mathbf{p}_2. \quad (2.60)$$

Hier stellt  $\theta$  den Streuwinkel im Relativkoordinatensystem dar, er ist durch  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  mit dem Raumwinkelement verknüpft. Das Stoßintegral auf der rechten Seite von (2.60) gilt so nur für klassische Teilchen, läßt sich aber leicht modifizieren, um dem Quantencharakter der Elektronen Rechnung zu tragen. Dazu muß der Stoß zwischen zwei Teilchen als Streulösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung berechnet werden. Zusätzlich gilt es in Übereinstimmung mit dem Paulischen Ausschließungsprinzip für Fermionen zu berücksichtigen, daß eine Phasenraumzelle in einem Fermisystem im Mittel nur einfach besetzt werden darf. Damit ist die Änderung der Besetzung einer Phasenraumzelle bei  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1)$  nicht nur von der Besetzung der Anfangszustände der stoßenden Teilchen, sondern auch von der bereits vorliegenden Besetzung der Endzustände abhängig. So ist z. B. für den Verlustterm die Rate, mit der in die Endzustände gestreut wird, proportional zu  $(1 - f(\mathbf{p}'_1))(1 - f(\mathbf{p}'_2))$ . Das Pauli-Prinzip kann sogar für Zwischenzustände von Streuprozessen von Bedeutung sein [46], die hier jedoch nicht betrachtet werden. In Analogie zu (2.58) ergibt sich insgesamt der Uehling-Uhlenbeck-Stoßterm [47]

$$I_{UU} = \frac{1}{m} \int |\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1| \frac{d\sigma(|\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1|, \theta)}{d\Omega} \times \\ \times (f_1 f_2 (1 - f'_1)(1 - f'_2) - f'_1 f'_2 (1 - f_1)(1 - f_2)) d\Omega d\mathbf{p}_2. \quad (2.61)$$

Hier wurden die Abkürzungen  $f_1 = f(\mathbf{p}_1)$ ,  $f'_1 = f(\mathbf{p}'_1)$ , usw. verwendet. Bemerkenswert ist der Umstand, daß bei sehr niedrigen Temperaturen (also starker Entartung) des Elektronensystems durch den Mangel an unbesetzten Zuständen, in die gestreut werden kann, Stöße nahezu vollständig unterdrückt werden („Pauli-Blocking“). In diesem Fall erlangt bei schwachen Anregungen wiederum die stoßfreie Vlasov-Gleichung ihre Gültigkeit.

Die mit dem Stoßintegral (2.61) vervollständigte Vlasov-Uehling-Uhlenbeck-Gleichung<sup>3</sup> (VUU-Gl.) bildet die Grundlage zur Einbeziehung von Elektron-Elektron-Stößen in das Testteilchenverfahren. Zur seiner Auswertung ist es nun notwendig, das effektive Potential zwischen den stoßenden Teilchen zu bestimmen und anschließend ein Verfahren zur Berechnung der resultierenden Stoßquerschnitte zu finden.

### 2.3.2 Das statisch abgeschirmte Potential

Eine einfache Näherung für das gesuchte Potential liefert die Betrachtung einer ruhenden Probeladung, die in ein homogenes ausgedehntes System gleichartiger Ladungsträger eingebracht wird [48]. Die geladenen Teilchen in der Umgebung der Probeladung werden dann dazu neigen, das Coulomb-Potential der Probeladung abzuschirmen. Angewendet auf ein Fermigas aus Elektronen setzt sich das effektive Potential in der Umgebung einer ausgezeichneten Ladung zu-

<sup>3</sup>Synonym zu Vlasov-Uehling-Uhlenbeck-Gleichung werden auch die Namen Boltzmann-Uehling-Uhlenbeck-(BUU) und Boltzmann-Nordheim-Vlasov-Gleichung (BNV) verwendet.

sammen aus dem Coulomb-Potential  $\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  des Teilchens selbst und dem induzierten Potential  $\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r})$  als Reaktion des umgebenden Plasmas

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (2.62)$$

Das effektive Potential muß einer Poisson-Gleichung

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0}(\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r})) \quad (2.63)$$

genügen, seine Quellen sind die Ladungsdichte der betrachteten Probeladung  $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r})$  und die noch unbestimmte induzierte Ladungsdichte  $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ . Um (2.63) zu lösen, ist es vorteilhaft, alle Größen in den Fourierraum zu transformieren. Damit ergibt sich

$$\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}) = q \quad (2.64)$$

für die externe Ladungsdichte und die Poisson-Gleichung (2.63) geht mit  $\rho(\mathbf{k}) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{k})$  über in

$$k^2\phi(\mathbf{k}) = \frac{\rho(\mathbf{k})}{\varepsilon_0}. \quad (2.65)$$

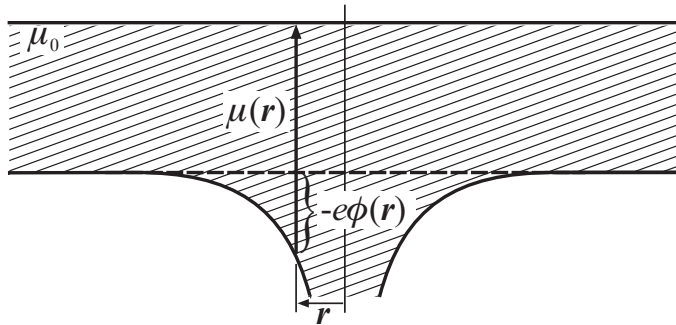


Abbildung 2.2: Das Potential  $e\phi(\mathbf{r})$  der Probeladung bewirkt eine Absenkung des lokalen chemischen Potentials  $\mu(\mathbf{r})$  und damit den Aufbau einer induzierten Raumladung  $\rho_{\text{ind}}$ .

Die in das System eingebrachte Probeladung verursacht eine entgegengesetzt geladene Teilchenkonzentration  $\delta n(\mathbf{r}) = -\rho_{\text{ind}}/e$ . Unter der Voraussetzung, daß das resultierende Potential rasch genug abfällt, bleibt das globale chemische Potential  $\mu_0$  konstant. Damit erfüllt das lokale chemische Potential  $\mu(\mathbf{r})$  die Bedingung

$$\mu_0 = \mu(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}), \quad (2.66)$$

siehe Abb. 2.2. Da die Probeladung hinreichend klein sein soll, kann die lokale Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  als Funktion des chemischen Potentials linearisiert werden

$$\delta n(\mathbf{r}) = \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mu(\mathbf{r})} \delta \mu(\mathbf{r}). \quad (2.67)$$

Unter Beachtung von  $\delta n(\mathbf{r}) = -\rho_{\text{ind}}/e$  und unter der Voraussetzung, daß die Änderung der

Dichte mit dem chemischen Potential keine Ortsabhängigkeit aufweist ( $\partial n(\mathbf{r})/\partial \mu(\mathbf{r}) = \partial n/\partial \mu$ ), lässt sich die induzierte Dichte im Fourierraum als

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{k}) = -e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \phi(\mathbf{k}) \quad (2.68)$$

darstellen. Damit lautet die algebraische Gleichung für die Gesamtdichte  $\rho(\mathbf{k})$  unter Verwendung von (2.64), (2.65) und (2.68) schließlich

$$\varepsilon_0 k^2 \phi(\mathbf{k}) = q - e^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \phi(\mathbf{k}), \quad (2.69)$$

deren Lösung das effektive abgeschirmte Potential im  $k$ -Raum liefert:

$$\phi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{q}{k^2 + e^2/\varepsilon_0 \frac{\partial n}{\partial \mu}} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{q}{k^2 + \kappa^2}. \quad (2.70)$$

Dabei wurde die statische Abschirmlänge

$$r_0 = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{e^2} \frac{\partial \mu}{\partial n}} \quad (2.71)$$

eingeführt. Nach Rücktransformation in den Ortsraum ergibt sich der Ausdruck

$$\phi(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-r/r_0} \quad (2.72)$$

für das abgeschirmte Potential. Mit Hilfe der Theorie des idealen Fermigas lassen sich explizite Ausdrücke für die Abschirmlänge  $r_0$  beschaffen [49]. So kann die Normierung des chemischen Potentials durch

$$n = \frac{2}{\Lambda^3} I_{1/2}(\mu/(k_B T)) \quad (2.73)$$

benutzt werden, um die Ableitung  $\partial \mu/\partial n$  zu bestimmen [49]. Dabei bedeuten

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T}} \quad (2.74)$$

die thermische Wellenlänge und

$$I_\nu(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \int_0^\infty dt \frac{t^\nu}{e^{t-x} + 1} \quad (2.75)$$

die Fermiintegrale mit  $x = \mu/k_B T$  als dimensionslosem chemischen Potential. Damit kann dann auch die Abschirmlänge  $r_0$  unter Benutzung der Rekursionsbeziehung  $dI_\nu(x)/dx = I_{\nu-1}(x)$  mit Hilfe des Fermiintegrals  $I_{-1/2}$  dargestellt werden:

$$r_0^{-1} = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0} \frac{2}{k_B T \Lambda^3} I_{-1/2}(x)}. \quad (2.76)$$



Für die Grenzfälle sehr niedriger und sehr hoher Temperatur bei festgehaltener Dichte lassen sich analytische Ausdrücke für das chemische Potential als Funktion der Dichte angeben. So liefert die Thomas-Fermi-Theorie das chemische Potential eines entarteten Fermigas bei verschwindender Temperatur (Fermienergie)

$$\mu_0(T = 0) = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (2.77)$$

Aus (2.71) folgt für die entsprechende Thomas-Fermi-Abschirmlänge bei  $T = 0$  sofort

$$r_0(T = 0) = r_{TF} = \frac{\hbar}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{m_e}} \left( \frac{\pi^4}{3n} \right)^{1/6}. \quad (2.78)$$

Im entgegengesetzten Fall sehr hoher Temperaturen ( $k_B T \gg \mu$ ) bekommt das Fermigas die Eigenschaften eines klassischen Plasmas und gehorcht der Boltzmann-Statistik<sup>4</sup>:

$$\mu_0(T \rightarrow \infty) = k_B T \ln(n\Lambda^3/2). \quad (2.79)$$

Gleichung (2.71) liefert in diesem Fall die Debye-Abschirmlänge

$$r_0(T \rightarrow \infty) = r_D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0}{e^2} \frac{1}{n}}. \quad (2.80)$$

Die von Zimmermann [50] zur Inversion von (2.73) angegebenen Näherungsformeln für  $U_{1/2}(y) = x$

$$U_{1/2}(y) = \begin{cases} \ln y + 0,3536y - 0,00495y^2 + 0,000125y^3 & y < 5,5 \\ 1,209y^{2/3} - 0,8603y^{-2/3} - 0,85y^2 & y \geq 5,5 \end{cases} \quad (2.81)$$

mit  $y = n\Lambda^3/2$  können genutzt werden, um die Abschirmlänge  $r_0$  des idealen Fermigas für beliebige Entartung zu approximieren

$$r_0 = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0}{e^2 n} \frac{y}{\hat{I}_{-1/2}(y)}}, \quad (2.82)$$

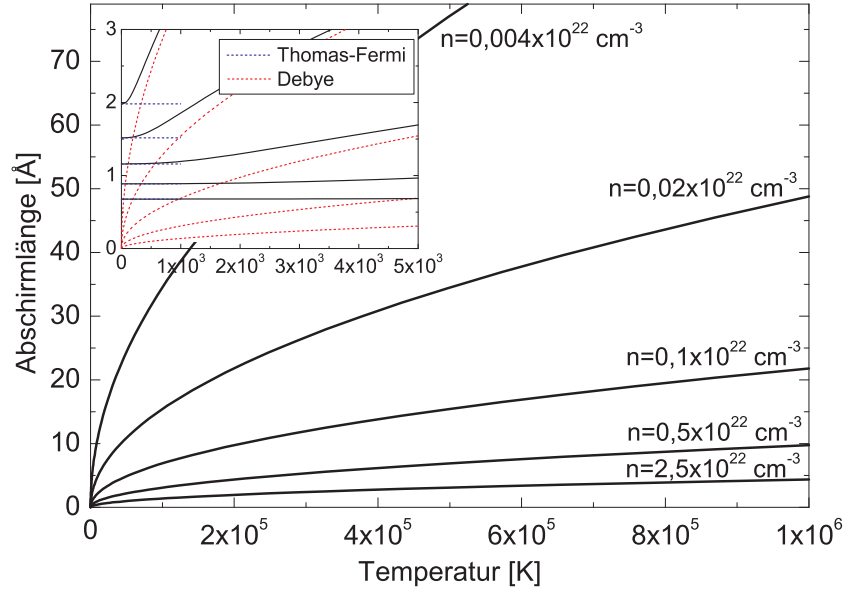
wobei die Variablentransformation  $\hat{I}_{-1/2}(y) = I_{-1/2}(x)$  vorgenommen und  $\hat{I}_{-1/2}$  aus (2.81) durch Differentiation gewonnen wurde:

$$\hat{I}_{-1/2}(y) = \begin{cases} y/(1 + 0,3536y - 0,0099y^2 + 0,000375y^3) & y < 5,5 \\ y^{1/3}/(0,806 + 0,4535y^{-4/3} + 1,7y^{-8/3}) & y \geq 5,5. \end{cases} \quad (2.83)$$

Die aus (2.82) resultierenden Abschirmlängen sind zusammen mit den bereits vorgestellten Grenzfällen in Abb. 2.3 dargestellt.

<sup>4</sup>Bei variabler Temperatur und Dichte ist der Wert von  $y = n\Lambda^3/2$  entscheidend; für  $y \gg 1$  liegt Thomas-Fermi-Abschirmung, für  $y \ll 1$  Debye-Abschirmung vor.

Abbildung 2.3: Statische Abschirmlänge eines idealen Fermigases in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte. Das Inset zeigt zusätzlich die Grenzfälle für niedrige Temperaturen (Thomas-Fermi-Abschirmung) und sehr hohe Temperaturen (Debye-Abschirmung).



Damit wurde eine auf die statische Abschirmung beschränkte Näherung für das wirksame Potential eines Elektrons in einem Fermigas in Abhängigkeit von dessen Temperatur und Dichte gefunden. Dieses Potential kann nun Eingang in die Berechnung der Streuquerschnitte zur quantenmechanischen Beschreibung der Stöße zwischen Elektronen in einem Fermigas finden.

### 2.3.3 Streuquerschnitte für Elektron-Elektron-Stöße

Zur Untersuchung der Wahrscheinlichkeiten, mit denen ein Elektron 1 von einem Target-Elektron 2 in alle Raumrichtungen gestreut wird, soll die quantenmechanischen Streutheorie herangezogen werden [51]. Dabei wechselwirken die beiden Teilchen über ein Zentralpotential  $V(r_1 - r_2)$ , das diese Wahrscheinlichkeiten und damit die differentiellen Streuquerschnitte bestimmt. Im weiteren wird also ein Elektron in Differenzkoordinaten mit dem Impuls  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  und der Energie  $E = \hbar^2 k^2 / (2\mu)$  untersucht, das am Potential  $V(r)$  gestreut wird. Dabei ist die reduzierte Masse  $\mu = m_e^2 / (m_e + m_e) = m_e / 2$  wirksam. Bei Beschränkung auf stationäre Probleme erfüllt die Wellenfunktion des Elektrons die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ \Delta + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V_{ee}(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.84)$$

Gesucht wird eine Lösung von (2.84), die sich asymptotisch aus einer einlaufenden ebenen Welle und einer auslaufenden, gestreuten Kugelwelle zusammensetzt:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{ik_z x} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.85)$$

Der Kugelwellenanteil wird moduliert durch die Streuamplitude  $f(\theta)$ , wobei der Streuwinkel  $\theta$  den Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  vor dem Stoß und der gestreuten Welle mit  $\mathbf{k}'$  angibt. Der in das Raumwinkelement  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  gestreute Anteil der Wellenfunktion ist dann proportional

zu  $|f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta d\phi$ . Damit kann der differentielle Streuquerschnitt als

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.86)$$

definiert werden und der totale Streuquerschnitt ergibt durch Integration über den Raumwinkel zu

$$\sigma = 2\pi \int |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (2.87)$$

Das Streuproblem läßt sich vereinfachen, indem die Wellenfunktionen und die Streuamplitude in Partialwellen der Ordnung  $l$  entwickelt werden [52]. Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  nimmt dann die Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k} i^l \frac{1}{r} u_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (2.88)$$

an, wobei  $P_l(\cos \theta)$  die Legendre-Polynome bedeuten und  $u_l$  Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[ k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (2.89)$$

sind. Die asymptotische radiale Wellenfunktion  $u_l(r \rightarrow \infty)$  läßt sich durch die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen  $j_l(kr), n_l(kr)$  (s. z. B. [53]) als

$$u_l(r \rightarrow \infty) = kr [B_l j_l(kr) - C_l n_l(kr)] \quad (2.90)$$

$$\approx D_l \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l) \quad (2.91)$$

darstellen. Dabei sind  $B_l, C_l$  und  $D_l = \sqrt{B_l^2 + C_l^2}$  Konstanten und die Streuphase  $\eta_l$  erfüllt die Beziehung  $\tan \eta_l = C_l/B_l$ , s. auch Anhang A.1. Es läßt sich zeigen, daß die Streuamplitude dann als

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\eta_l} - 1) P_l(\cos \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l P_l(\cos \theta) \quad (2.92)$$

geschrieben werden kann. Unter Verwendung der Orthogonalitätsbeziehung der Legendre-Polynome

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lm}$$

ergibt sich aus (2.87) nun der totale Streuquerschnitt  $\sigma$  berechnet werden:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (2.93)$$

Damit ist die Bestimmung der Streuquerschnitte auf die Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung (2.89) zurückgeführt worden, deren asymptotisches Verhalten durch den Vergleich mit den Bessel- und Neumannfunktionen die benötigten Streuphasen liefert.

Eine wichtige Eigenschaft der Streuamplitude sei hier noch erwähnt. Der Imaginärteil der Streuamplitude für Vorwärtsstreuung  $f(\theta = 0)$  ist eng mit dem totalen Streuquerschnitt  $\sigma$  verknüpft. Dazu wird (2.92) für den Fall der Vorwärtsstreuung ( $\theta = 0$ ) betrachtet:

$$\text{Im}f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l P_l(1). \quad (2.94)$$

Der Vergleich mit (2.93) liefert dann das optische Theorem

$$\text{Im}f(0) = \frac{k}{4\pi} \sigma. \quad (2.95)$$

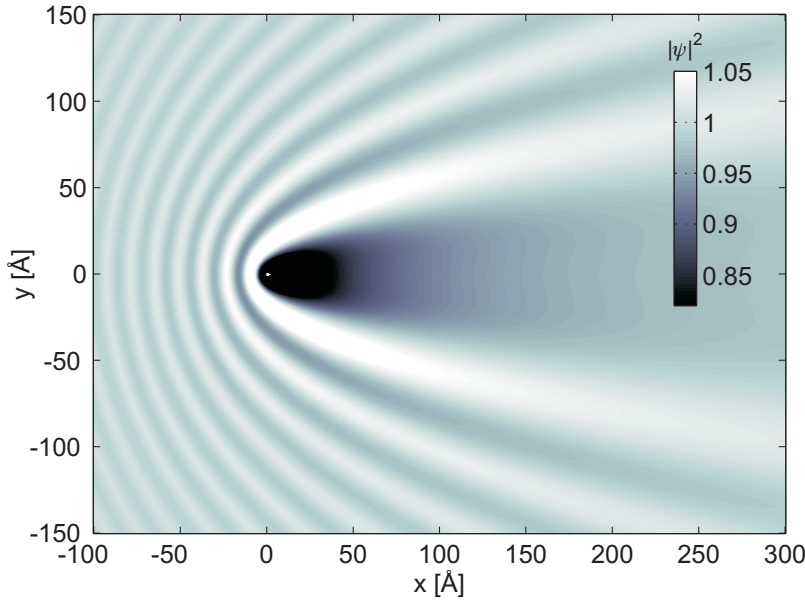


Abbildung 2.4: Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  eines am statisch abgeschirmten Potential ( $r_0 = 1,28 \text{ \AA}$ ) gestreuten Elektrons mit einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 10 \text{ eV}$  in der  $z = 0$ -Ebene.

Das Elektron läuft als stationäre ebene Welle  $\psi(\mathbf{r}) = \exp(ikx)$  entlang der  $x$ -Achse ein. Die Austauschwechselwirkung wurde hier nicht berücksichtigt.

Es ist Ausdruck der Teilchenzahlerhaltung, da der Teilchenstrom in Vorwärtsrichtung auf Kosten des in den gesamten Raumwinkel gestreuten Stroms verringert wird. Dieses Verhalten sowie die generelle Form des Wahrscheinlichkeitsfeldes  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  ist in Abb. 2.4 dargestellt. Dabei wurde das in Abschnitt 3.2 vorgestellte Verfahren zur Berechnung von  $f(\theta)$  eingesetzt.

Bislang wurde der Umstand, daß die beiden wechselwirkenden Elektronen ununterscheidbar sind, noch nicht berücksichtigt. Das soll nun nachgeholt werden, indem die möglichen Zustände des Gesamtsystems aus zwei Elektronen, die auch noch einen Spin tragen, betrachtet werden. Angenommen, der Hamiltonoperator des Systems sei spinunabhängig, lassen sich aus dem Gesamtspin  $S$  und seiner  $z$ -Komponente  $S_z$  vier Eigenzustände, ein Singulett- und drei

Triplettzustände im Spinraum konstruieren:

$$\begin{aligned}\chi_S(s_1, s_2) &= |S = 0, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \chi_{T_1}(s_1, s_2) &= |S = 1, S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ \chi_{T_2}(s_1, s_2) &= |S = 1, S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \chi_{T_3}(s_1, s_2) &= |S = 1, S_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle.\end{aligned}$$

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ist dann separierbar in einen Orts- und Spinanteil:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(s_1, s_2). \quad (2.96)$$

Da infolge des Pauli-Prinzips die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung beider Elektronen ( $z \rightarrow -z, \theta \rightarrow \pi - \theta$ ) sein soll, muss die Ortswellenfunktion symmetrisch sein, wenn das Elektronenpaar im Singulettzustand vorliegt, und antisymmetrisch, wenn beide Elektronen einen Triplettzustand besetzen [54]. Daher kann man für die asymptotische, symmetrisierte Ortswellenfunktion  $\psi_S$  unter Verwendung des Ansatzes (2.85) schreiben:

$$\psi_S \rightarrow e^{ikz} + e^{-ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta) + f(\pi - \theta)] \quad (2.97)$$

und damit

$$f_S = f(\theta) + f(\pi - \theta). \quad (2.98)$$

Die entsprechende antisymmetrisierte Ortswellenfunktion  $\phi_T$  des Triplettzustandes lautet:

$$\psi_T \rightarrow e^{ikz} - e^{-ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta) - f(\pi - \theta)] \quad (2.99)$$

und analog

$$f_T = f(\theta) - f(\pi - \theta). \quad (2.100)$$

Mit  $f_S$  und  $f_T$  können nun die differentiellen Streuquerschnitte für beide Fälle angegeben werden:

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2, \quad (2.101)$$

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2. \quad (2.102)$$

Sind die Elektronen nicht spinpolarisiert, können alle vier Spinzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \frac{d\sigma_S}{d\Omega} + \frac{3}{4} \frac{d\sigma_T}{d\Omega}. \quad (2.103)$$

Schließlich sollen noch die Formeln für die totalen Streuquerschnitte angegeben werden. Dabei wird die Streuamplitude in der Form (2.92) verwendet. Aus (2.94) und (2.98) ergibt sich die

Singulett-Streuamplitude als:

$$f(\theta)_S = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\eta_l} \sin \eta_l [P_l(\cos \theta) + P_l(-\cos \theta)] . \quad (2.104)$$

Daraus findet man unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Legendre-Polynome für den totalen Singulett-Streuquerschnitt

$$\sigma_S = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l [1 + (-1)^l]^2 . \quad (2.105)$$

Entsprechend werden die Triplett-Streuquerschnitte erhalten:

$$\sigma_T = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l [1 - (-1)^l]^2 . \quad (2.106)$$

Anschließend liefert die gewichtete Mittelung über beide Streuquerschnitte

$$\sigma = \frac{1}{4} \sigma_S + \frac{3}{4} \sigma_T = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \eta_l [2 - (-1)^l] . \quad (2.107)$$

Mit den vorgestellten Ausdrücken können nun die Streuquerschnitte  $d\sigma/d\Omega$  zweier Elektronen eines nicht spinpolarisierten Fermigas unter Berücksichtigung der Austauschstreuung aus den Streuphasen  $\eta_l$  ermittelt werden.

# Kapitel 3

## Anwendung auf Metallcluster und numerische Aspekte

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Grundzustand und die zeitliche Entwicklung eines ausgedehnten Elektronensystems untersucht und eine semiklassische Approximation vorgestellt. In diesem Abschnitt erfolgt ihre Anwendung auf Metallcluster als finite Systeme. Zunächst wird der Grundzustand für eine stark vereinfachte Ionenstruktur im Rahmen des Jelliummodells betrachtet und danach eine verfeinerte Beschreibung der Ionenrümpfe mit Pseudopotentialen vorgenommen. Schließlich wird auf die Initialisierung und zeitliche Entwicklung des Elektronensystems in der Simulation eingegangen.

Es schließt sich die Beschreibung der Vlasov-Uehling-Uhlenbeck-Dynamik an, die Elektron-Elektron-Stöße in die Simulation einbezieht. Dazu wird das Verfahren zur Berechnung der Streuphasen und -querschnitte für die Stöße zwischen Elektronen im Cluster detailliert vorgestellt. Weiterhin wird die algorithmische Umsetzung des Stoßterms sowie die konsistente Berücksichtigung von Plasmaeffekten bei der Beschreibung der Stöße diskutiert.

### 3.1 Grundzustand von Metallclustern

Viele Eigenschaften von Metallclustern sind durch im Grundzustand bereits vorliegenden delokalisierten Valenzelektronen geprägt. Das gilt insbesondere für Alkalimetallcluster mit den Konstituenten Lithium, Natrium, Kalium, usw.. Die Elektronenkonfigurationen ihrer jeweiligen Atome weisen einen besonders großen energetischen Abstand zwischen dem Valenz- und dem ersten Rumpfniveau auf. So genügt es zu einer vernünftigen Beschreibung der Eigenschaften von Alkalimetallcluster bereits vielfach, nur das Valenzelektron jedes Atoms zu berücksichtigen. Das restliche Atom bestehend aus Rumpfelektronen und Kern kann dann unter Verwendung einer geeigneten Approximation wie dem Jelliummodell oder eines Pseudopotentials behandelt werden. In der vorliegenden Arbeit sollen Natrium-Cluster als Modellsystem dienen.

### 3.1.1 Jellium-Modell

Im folgenden soll die in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Thomas-Fermi-Theorie zusammen mit den Modifikationen aus 2.2.3 auf das finite System eines Metallclusters angewendet werden. Dazu ist es erforderlich, das Elektronensystem durch ein positives Potential, das die Konfiguration der Atomrümpfe beschreibt, zu begrenzen. Im Jellium-Modell tritt die detaillierte Beschreibung der Ionenstruktur zugunsten der stark vereinfachten Näherung in Form einer homogen positiv geladenen Kugel mit dem Radius  $R$  zurück:

$$\rho(r) = en_0\Theta(r - R), \quad n_0 = \frac{3}{4\pi r_s^3}. \quad (3.1)$$

Darin entspricht  $n_0$  der Teilchendichte der Ladungen im Jelliumhintergrund und wird durch den Wigner-Seitz-Radius  $r_s$  bestimmt ( $r_s(\text{Na}) = 2,112 \text{ \AA}$ ). Aus der Lösung der radialen Poisson-Gleichung ergibt sich das zugehörige elektrostatische Potential:

$$\Phi_{\text{jell}}(r)_{r \geq R} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{N}{r}, \quad (3.2)$$

$$\Phi_{\text{jell}}(r)_{r \leq R} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{3R^2 - r^2}{2r_s^3}. \quad (3.3)$$

Im Inneren der Kugel ist also bei kollektiven Bewegungen des Elektronensystems ein harmonisches Potential wirksam.

Solch ein Jellium-Modell stellt für Metall-Cluster, deren Grundzustandseigenschaften überwiegend von den delokalisierten Elektronen nahe der Fermikante bestimmt werden, eine befriedigende Näherung für Eigenschaften wie der Polarisierbarkeit dar [55]. Der Thomas-Fermi-Grundzustand wird nun durch die iterative Lösung der Gleichungen (2.46), (2.50), (2.51) und (2.53) aus Abschnitt 2.2.3 sowie mit (3.3) als externem Potential und der willkürlich gewählten Anfangsdichte  $n_\delta = 0$  bestimmt. Die resultierenden Verläufe von Dichte, effektivem Potential und Zustandsdichte sind beispielhaft für verschiedene Clustergrößen in Abb. 3.1 dargestellt. Im Vergleich mit Grundzustandsrechnungen im Kohn-Sham-Formalismus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigt sich, daß die Thomas-Fermi-Theorie in der Tat eine vernünftige Beschreibung des Grundzustandes liefert. Die Potentialform und -tiefe sowie die Lage der Fermikante wird bei allen Clustergrößen in guter Übereinstimmung mit der DFT vorhergesagt.

### 3.1.2 Pseudopotential aus Gaußschen Ladungen

Eine gegenüber dem Jellium-Modell deutlich verbesserte Beschreibung der Atomrümpfe gelingt mit Pseudopotentialen. Wie bisher soll nur ein aktives Valenzelektron pro Atom zugelassen werden. Hierbei soll ein Pseudopotential das aus Kern und den stark gebundenen Rumpfelektronen bestehende Ion nähern. Im semiklassischen Modell wird dann ein Atom durch das System aus dem Pseudopotential und einem in ihm gefangenen gaußverbreiterten Pseudoelektron gebildet. Das Pseudopotential ist so zu konstruieren, daß die mit ihm modellierten Atome und atomaren Systeme ausgewählte Eigenschaften der realen Systeme gut reproduzieren sowie



numerisches Wohlverhalten aufweisen. So ist es beispielsweise wünschenswert, die Singularität des Coulombpotentials im Ursprung zu entfernen und einen möglichst glatten Verlauf des Pseudopotentials zu sichern.

Mit Erfolg sind für Alkali-Metallcluster einfach auszudrückende „erfc“-Pseudopotentiale mit günstigen analytischen Eigenschaften vorgeschlagen worden [57]. Ihre zugrundeliegende Ladungsdichte ist durch die Summe kugelsymmetrischer Gaußfunktionen

$$\rho_{\text{ion}}(r) = \sum_{n=1}^k c_n \frac{e}{\pi^{3/2} a_n^3} \exp(-r^2/a_n^2) \quad (3.4)$$

gegeben, wobei die Koeffizienten  $c_n$  die Ladung der einzelnen Beiträge und die  $a_n$  ihre Breite bestimmen. Aus der Lösung der Poisson-Gleichung erhält man das Potential als Superposition

<sup>1</sup>komplementäre Gaußsche Fehlerfunktion

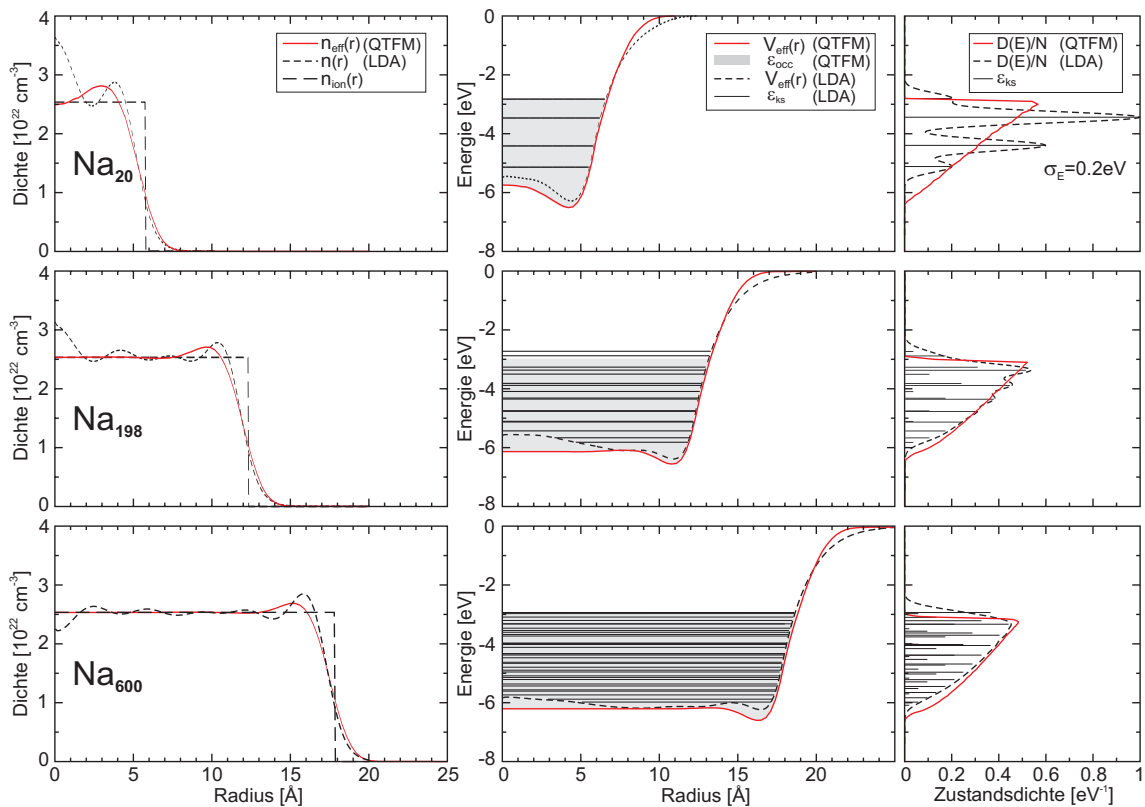


Abbildung 3.1: Vergleich der mit dem semiklassischen Ansatz (rot) und der Kohn-Sham-LDA (schwarz) berechneten Jellium-Grundzustände von  $\text{Na}_{20}$ ,  $\text{Na}_{198}$  und  $\text{Na}_{600}$ . Dargestellt sind die Hintergrund- und Elektronendichte (links), das effektive Potenzial (Mitte) sowie die Zustandsdichte (rechts). Im effektiven Potenzial sind die Energieeigenwerte (Kohn-Sham-LDA) und die besetzten Energien (semiklassisches Modell) eingetragen. Die DFT-Zustandsdichte wurde durch gaußförmig verbreiterte Energieeigenwerte mit  $\sigma_E = 0,2 \text{ eV}$  gewonnen. Entnommen aus [56].

von einzelnen Fehlerfunktionen

$$\Phi_{\text{ion}}(r) = \sum_{n=1}^k c_n \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \text{erf}(r/a_n). \quad (3.5)$$

Die Gesamtladung ist durch die Summe der  $c_n$  festgelegt:  $Q_{\text{asm}} = \sum c_n$ . Zur Darstellung des Pseudopotentials für das Natriumion werden zwei Gaußsche Ladungsverteilungen verwendet. Daraus ergeben sich die freien Parameter  $c_1, a_1$  und  $a_2$ , während  $c_2$  durch die Gesamtladung  $Z = 1$  implizit mit  $c_2 = 1 - c_1$  festgelegt ist. In [56] wurden die restlichen Parameter für das Natrium-Ion  $\text{Na}^+$  mit Hilfe einer Simplex-Optimierung bestimmt. Dabei wurde die Abweichung von den experimentell bekannten Größen Festkörper-Bindungsabstand, atomares Ionisationspotential und atomare Polarisierbarkeit minimiert. Im Ergebnis wurden folgende Parameter für das optimierte Pseudopotential ermittelt:  $c_1 = -1,0$ ;  $a_1 = 0,85 \text{ \AA}$ ;  $c_2 = 1,8$ ;  $a_2 = 1,15 \text{ \AA}$ . Das optimierte Pseudopotential weist dann für diese Parameter nur noch geringe Abweichungen zu den experimentellen Vergleichswerten auf:

	Modell	Referenzwert	Einheit
Festkörper-Bindungsabstand $d_{\text{Na-Na}}$	3,74	3,71	$\text{\AA}$
atomares Ionisationspotential IP	5,30	5,13	eV
atomare Polarisierbarkeit $\alpha$	21,9	23,6	$\text{\AA}^3/(4\pi\epsilon_0)$

### 3.1.3 Grundzustandsproblem mit Ionengeometrie

Für ein System aus  $M$  Ionen lässt sich die Wechselwirkung mit den Elektronen durch ein externes Potential  $V_{\text{ext}}$  beschreiben, das aus der Summe der einzelnen Pseudopotentiale

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{K=1}^M V_K(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \quad (3.6)$$

folgt. Das externe Potential wird zu Ermittlung des entsprechenden elektronischen Grundzustandes herangezogen. In der totalen Energie

$$E_{\text{tot}}^M(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{\text{tot}}[n_\delta, V_{\text{ext}}] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K=1}^{M-1} \sum_{L=K+1}^M \frac{Q_K Q_L}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}, \quad (3.7)$$

die nun auch eine Funktion der Ionenpositionen  $\mathbf{R}_K$  ist, ergeben sich zusätzlich zum elektronischen Beitrag die Wechselwirkungsbeiträge der Ionen untereinander. Hierbei ist  $Q_K$  die asymptotische Ladung des Pseudopotentials des  $K$ -ten Ions. Diese Betrachtung ist durch den großen Abstand der Ionen zueinander gerechtfertigt. Entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung, wird zu einer gegebenen Ionenkonfiguration stets der zugehörige elektronische Grundzustand betrachtet. Die in einer bestimmten Konfiguration  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$  auf ein einzelnes Pseudoion

wirkende Kraft lässt sich als Gradient der Gesamtenergie angeben

$$\mathbf{F}_L(\mathbf{R}_L) = -\nabla_{\mathbf{R}_L} E_{tot}^M(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (3.8)$$

und kann sinnvollerweise entsprechend

$$\mathbf{F}_L(\mathbf{R}_L) = \underbrace{\frac{e^2 Z_L}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K \neq L}^M Z_K \frac{\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_K}{|\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_K|^3}}_{\mathbf{F}^i} + \underbrace{\frac{e^2 Z_L}{4\pi\epsilon_0} \int n_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_L} V_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_L) d^3\mathbf{r}}_{\mathbf{F}^e} \quad (3.9)$$

in einen ionischen  $\mathbf{F}^i$  und einen elektronischen Beitrag  $\mathbf{F}^e$  zerlegt werden. Der vollständige Grundzustand des mehratomigen Systems ist durch das Energieminimum von (3.7) bezüglich der atomaren Koordinaten mit dem entsprechenden elektronischen Grundzustand bestimmt. Aufgrund des Extremalprinzips verschwinden dafür sämtliche Kräfte  $\mathbf{F}_L$ .

Durch Relaxierung aus einer willkürlichen Anfangskonfiguration und Minimierung der Gesamtenergie mit Hilfe von „simulated annealing“ können die gesuchten Clusterstrukturen bestimmt werden. Für die Simulationen wurden die Cluster  $\text{Na}_{13}$ ,  $\text{Na}_{55}$  und  $\text{Na}_{147}$  insbesondere deshalb gewählt, da sie aufgrund ihrer abgeschlossenen Ikosaederschalen in guter Näherung kugelsymmetrisch sind, Abb. 3.2. Damit kann der Einfluß unterschiedlicher Orientierungen der Cluster zur Polarisationsachse des Laserfeldes minimiert werden.

Die Ikosaederstruktur der geometrisch magischen Cluster von  $\text{Na}_{55}$ ,  $\text{Na}_{147}$  und  $\text{Na}_{309}$  konnte im Experiment mittels Photoelektronen-Spektroskopie und vergleichenden DFT-Rechnungen bestätigt werden [58].

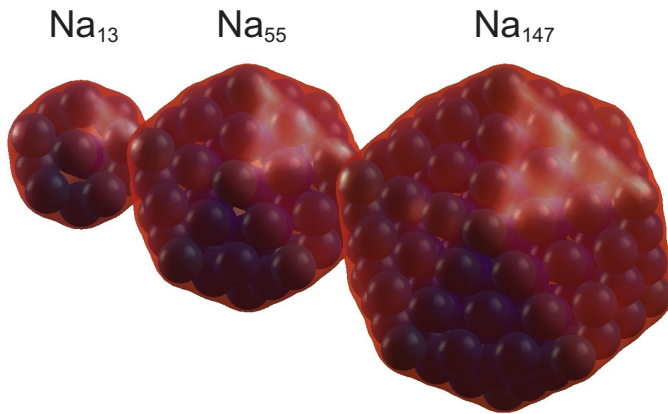


Abbildung 3.2: Ionenstruktur der untersuchten Natriumcluster mit den magischen Größen 13, 55 und 147. Zusätzlich ist eine Isofläche der Elektronendichte für  $n_e = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  dargestellt. Gut erkennbar sind die abgeschlossenen Ikosaederstrukturen.

## 3.2 Auswertung der Elektron-Elektron-Streuquerschnitte

Die Streuquerschnitte für Elektron-Elektron-Stöße weisen eine sensible Abhängigkeit von den Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner auf. In laserangeregten Clustern können Elektronen

kinetische Energien in einem weiten Bereich von wenigen meV bis hin zu einigen keV erreichen. Entsprechend groß ist auch das Spektrum ihrer Relativgeschwindigkeiten. Daher empfiehlt es sich, die Streuquerschnitte als Funktion der in Frage kommenden Relativgeschwindigkeiten zu berechnen. Wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, läßt sich die Berechnung der Streuquerschnitte ohne weitere Approximationen durch Partialwellenzerlegung auf die Ermittlung der Streuphasen  $\eta_l$  zurückführen.

Dazu sind zwei Techniken gebräuchlich. Die erste basiert auf der Berechnung der Wellenfunktionen  $u_l(r)$  als numerische Lösung von (2.89) mittels finiter Differenzenverfahren. Dazu wird die Wellenfunktion von  $r = 0$  bis in ihren asymptotischen Bereich ( $V(r) \ll E$ ) berechnet. Zur Ermittlung eines zweiten Startwertes kann die für kleine Abstände  $r$  gültige Beziehung  $u_l(r) = r^l$  der regulären Lösung genutzt werden. Zur numerischen Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung durch Finite-Differenzenverfahren ist eine kaum zu überblickende Fülle von Methoden entwickelt worden (s. die Übersichtsartikel [59–61]), deren bekanntester Vertreter die klassische Numerov-Methode [62] sein dürfte.

Unter der Voraussetzung eines schnell genug abfallenden Potentials  $V(r)$  sind die Lösungen von (2.89) durch die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen gegeben. Der Vergleich der numerisch berechneten Wellenfunktion  $u_l$  mit dem in (2.90) angegebenen Ausdruck an zwei verschiedenen Stellen  $r_1$  und  $r_2$  in der asymptotischen Region liefert dann die gesuchte Phasenverschiebung:

$$\tan \eta_l = \frac{r_2 j_l(kr_2)u_l(r_1) - r_1 j_l(kr_1)u_l(r_2)}{r_2 n_l(kr_2)u_l(r_1) - r_1 n_l(kr_1)u_l(r_2)} \quad (3.10)$$

Die Einzelheiten dazu sind ausführlich in Anhang A.1 beschrieben.

### 3.2.1 Amplituden-Phasen-Methode

Eine alternative Strategie, die hier weiterverfolgt werden soll, stellt die Amplituden-Phasen-Methode (APM) dar. Sie beruht auf der Darstellung von  $u_l$  durch eine Amplitudenfunktion  $A_l(r)$  und eine Phasenfunktion  $\phi_l(r)$  und der getrennten Integration der resultierenden Differentialgleichungen [63, 64]:

$$u_l(r) = A_l(r) e^{i\phi_l(r)}. \quad (3.11)$$

Eingesetzt in die radiale Schrödinger-Gleichung (2.89) und aus der Tatsache, daß Real- und Imaginärteil unabhängig voneinander zu Null werden, ergeben sich die beiden Gleichungen

$$\frac{d^2 A_l}{dr^2} - A_l \left[ \frac{d\phi_l}{dr} \right]^2 + \left[ k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] A_l = 0 \quad (3.12)$$

und

$$A_l \frac{d^2 \phi_l}{dr^2} + 2 \frac{dA_l}{dr} \frac{d\phi_l}{dr} = 0. \quad (3.13)$$

Einmalige Integration von (3.13) liefert

$$A_l^2 \frac{d\phi_l}{dr} = C_0. \quad (3.14)$$

Aus der asymptotischen Phase  $\phi_l(r \rightarrow \infty) = kr - l\pi/2 + \eta_l$  der radialen Wellenfunktion und der Normierung der Amplitude  $A_l(r \rightarrow \infty) = 1$  kann durch Einsetzen in (3.14) die Konstante zu  $C_0 = k$  bestimmt werden. Die Auflösung von (3.14) nach  $d\phi_l/dr$  und Einsetzen in (3.13) ergibt die Milne-Differentialgleichung

$$\frac{d^2 A_l}{d\rho^2} - \frac{1}{A_l^3} + \left[ 1 - \frac{V(\rho)}{E} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] A_l = 0, \quad (3.15)$$

wobei zu  $\rho = kr$  als dimensionsloser Koordinate übergegangen wurde. Wenn weiterhin die asymptotische Phase aus (3.14) als Integral

$$\phi_l(r \rightarrow \infty) = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho d\rho' \frac{1}{A_l^2(\rho')} = \rho - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \quad (3.16)$$

geschrieben wird, ergibt sich mit der Substitution von  $r$  durch  $\rho/k$  schließlich für die Streuphase:

$$\eta_l = \frac{l\pi}{2} + \int_0^\infty d\rho \left[ \frac{1}{A_l^2(\rho)} - 1 \right]. \quad (3.17)$$

Die Lösungsstrategie besteht nun in der Integration der Differentialgleichung der Amplitudenfunktion (3.15) nach innen, startend im asymptotischen Bereich des Potentials bei einem Abstand  $\rho_0$ , für den  $V(\rho_0)/E < \text{tol}_V$  gilt, wobei für die Toleranz  $\text{tol}_V$  ein akzeptabler Wert gewählt wird. Die Integration wird gestoppt, falls  $\rho = 0$  erreicht wird oder  $A_l$  für  $\rho \rightarrow 0$  einen vorgegebenen Maximalwert  $A_{\max}$  überschreitet ( $A_l$  divergiert dort wegen der Drehimpulsbarriere stets für  $l > 0$ , s. Abb. 3.3). Anschließend erfolgt die Auswertung des Integrals (3.17). Als Anfangswert der Amplitude wird  $A_l(r \rightarrow \infty) = 1$  gesetzt, der Startwert der Streuphase kann durch Anpassung an die asymptotische Lösung aus sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen ermittelt werden. Alternativ kann auch der Anfangswert der Streuphase willkürlich auf  $\eta(r \rightarrow \infty) = 0$  gesetzt werden und die Streuphase durch Differenzbildung nach zweimaliger Ausführung des Verfahrens jeweils mit und ohne Potential ermittelt werden. Letztere Variante besitzt den Vorteil, die volle Streuphase ohne Reduktion auf das Intervall  $[-\pi/2, \pi/2]$  zu erhalten.

### 3.2.2 Numerische Realisierung

Die Amplituden-Phasen-Formulierung erweist sich gegenüber der direkten Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung insofern als günstiger, als daß die Amplitudenfunktion über einen weiten Bereich des Abstands  $\rho$  einen glatten Verlauf besitzt, im Gegensatz zum oszillatorischen Verhalten der Wellenfunktion  $u_l$ . Insbesondere bei Potentialen mit größerer Reichweite ist die APM durch diese Eigenschaft bei Einsatz einer Schrittweitensteuerung wesentlich effektiver als die direkten Verfahren.

Es erweist sich als sinnvoll, die Gleichungen (3.15) und (3.17) simultan zu lösen und mit einer geeigneten Fehlerabschätzung die Schrittweite des Verfahrens zur Lösung der Streuphase zu steuern. Die Gleichungen können prinzipiell mit jedem Standardverfahren zur Lösung von Differentialgleichungen bzw. Quadraturproblemen gelöst werden. So wurde in [65] ein zentra-

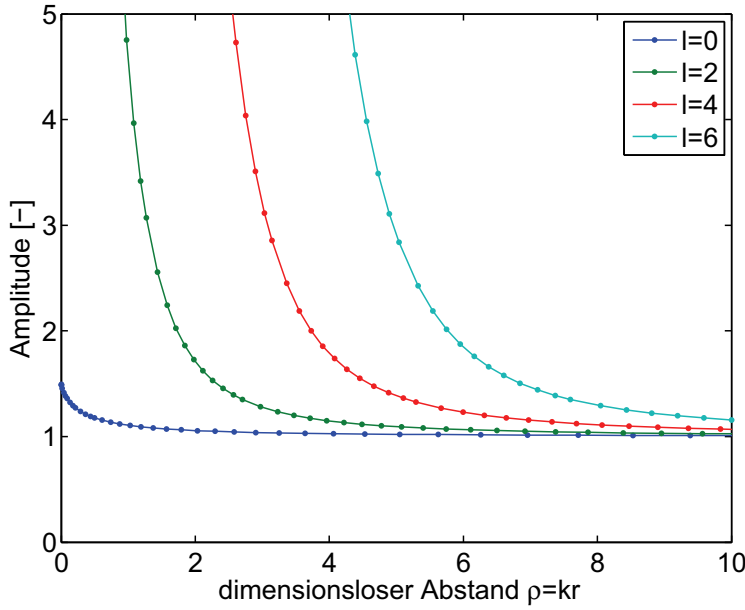


Abbildung 3.3: Die Amplitude  $A_l(\rho)$  der radialen Wellenfunktion für die Partialwellen  $l = 0, 2, 4, 6$  bei Streuung an einem repulsiven Debye-Potential (Abschirmlänge  $r_0 = 20 \text{ \AA}$ , Relativgeschwindigkeit  $v = 50 \text{ \AA fs}^{-1}$ ). Die numerisch mit der APM bestimmten Amplituden divergieren bei  $\rho \rightarrow 0$  für alle Drehimpulsquantenzahlen außer  $l = 0$ .

les Differenzenschema zweiter Ordnung zur Lösung von (3.15) und eine adaptive Simpsonregel ( $O(h^2)$ ) zur Integration von (3.17) verwendet. Es empfiehlt sich jedoch, aufgrund des gutartigen Lösungsverlaufs von  $A(\rho)$  ein Verfahren möglichst hoher Ordnung zur Behandlung von (3.15) zu benutzen. Hierzu bieten sich zum Beispiel Einschritt-Verfahren höherer Ordnung vom Runge-Kutta-Typ an. Diese Verfahren wurden zur numerischen Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung entwickelt. Sie eignen sich aber auch zur Lösung von Differentialgleichungen der Ordnung  $n > 1$ , wenn diese durch ein System aus  $n$  gewöhnlichen Differentialgleichungen ersetzt werden. Effektiver sind im vorliegenden Fall Runge-Kutta-Nyström-Verfahren zur Lösung von Gleichungen des speziellen Typs

$$y''(x) = f(x, y), \quad (3.18)$$

die die erste Ableitung  $y'(x)$  nicht explizit enthalten. Solche Verfahren liefern nach Ausführung eines Integrationsschritts Näherungen für  $y(x_{n+1})$  und  $y'(x_{n+1})$ .

$$y_{n+1} = y_n + h_n \Phi(x_n, y_n, y'_n, h_n), \quad (3.19)$$

$$y'_{n+1} = y'_n + h_n \Phi'(x_n, y_n, y'_n, h_n), \quad (3.20)$$

wobei die Inkrementfunktionen  $\Phi$  und  $\Phi'$  durch

$$\Phi(x_n, y_n, y'_n, h_n) = y'_n + h_n \sum_{i=1}^s b_i g_i, \quad (3.21)$$

$$\Phi'(x_n, y_n, y'_n, h_n) = h_n \sum_{i=1}^s b'_i g_i \quad (3.22)$$

gegeben sind und die  $g_i$  als Abkürzungen für die Auswertungen der rechten Seite von (3.18) stehen:

$$g_i = f \left( x_n + c_i h_n, y_n + c_i h_n y'_n + h_n^2 \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} g_j \right) \quad (i = 1, \dots, s). \quad (3.23)$$

Die  $a_{ij}$ ,  $b_i$ ,  $b'_i$  und  $c_i$  sind dabei verfahrensspezifische Koeffizienten, s. Anhang A.3. Angewendet auf die Differentialgleichung der Amplitude liefert diese Notation die rechte Seite

$$f(\rho, A_l) = \frac{1}{A_l^3} + \left[ \frac{V(\rho)}{E} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - 1 \right] A_l. \quad (3.24)$$

Damit stehen zur Auswertung des Integrals (3.17) die Werte des Integranden und seiner beiden ersten Ableitungen zur Verfügung. Übliche Integrationsmethoden verwenden allerdings nur die diskreten Funktionswerte, nicht aber die Werte der Ableitungen. Daher wurden für die vorliegende Arbeit Quadraturformeln durch Anwendung der Hermite-Interpolation [66] entwickelt, die mit nur zwei Stützstellen  $\rho_n$ ,  $\rho_{n+1}$  auskommen und dafür die Kenntnis der Funktionswerte und ihrer höheren Ableitungen an diesen Stellen voraussetzen, s. Anhang A.2. Der zu den hier vorgegebenen sechs Randwerten der Amplitudenfunktion  $d^j A_l(\rho_{n+k})/d\rho^j$ , ( $j = 0, 1, 2$ ;  $k = 0, 1$ ) gehörende Hermite-Interpolant fünfter Ordnung führt dann zu der Quadraturformel

$$\begin{aligned} \eta_l(\rho_{n+1}) &= \eta_l(\rho_n) + \frac{h_n}{2} [g_l(\rho_n) + g_l(\rho_{n+1})] + \frac{h_n^2}{10} [g'_l(\rho_n) - g'_l(\rho_{n+1})] + \\ &+ \frac{h_n^3}{120} [g''_l(\rho_n) + g''_l(\rho_{n+1})] + O(h_n^7) \end{aligned} \quad (3.25)$$

mit  $h_n = \rho_{n+1} - \rho_n$  und  $g_l(\rho_n) = 1/A_l^2(\rho_n) - 1$ . Die benötigten Ableitungen von  $g_l(\rho_n)$  lassen sich analytisch leicht beschaffen:

$$\begin{aligned} g'_l(\rho_n) &= -2A'_l/A_l^3 \\ g''_l(\rho_n) &= 6A_l'^2/A_l^4 - 2A_l''/A_l^3. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Um die bestmögliche Genauigkeit zu erreichen, sollten die Ordnungen der Abbruchfehler für die beiden Verfahren nicht wesentlich voneinander abweichen. Aus diesem Grund wurde zur Berechnung der Amplitude ein ausgereiftes Runge-Kutta-Nyström-Verfahren sechster Ordnung [67] ausgewählt, das der Hermite-Integration der Streuphase vorangestellt wird.

Zur Schrittweitensteuerung wird eine Fehlerabschätzung  $\varepsilon$  der Streuphase  $\eta_l$  benötigt. Zu einer möglichst effektiven numerischen Umsetzung der Fehlerabschätzung wurde die Idee eingebetteter Verfahren aufgegriffen. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß sich zwei Verfahren unterschiedlicher Ordnung den gleichen Satz von Funktionswerten teilen, um Näherungswerte des gesuchten Integrals zu berechnen [68]. Im Fall der Hermite-Integration kann unter Voraussetzung einer hinreichend kleinen Schrittweite  $h$  eine eingebettete Fehlerabschätzung  $R_3$  für die Integrationsformel dritter Ordnung  $I_3$  unter Zuhilfenahme der nächsthöheren Ordnung

$I_5 = I + O(h^7)$  angegeben werden (s. Anhang A.2):

$$\begin{aligned} R_3 &= I - I_3 \\ &= I_5 - I_3 + O(h^7) \\ \varepsilon &\approx \frac{h^2}{120} \{2 [g'_l(\rho_n) - g'_l(\rho_{n+1})] + h [g''_l(\rho_n) + g''_l(\rho_{n+1})]\}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Aus (3.27) läßt sich somit ohne zusätzliche Funktionsauswertungen eine Abschätzung des lokalen Abbruchfehlers der dritten Ordnung gewinnen. Die Schrittweitensteuerung folgt dem von Hull [69] angegebenen Schema

- $(|\varepsilon| < \text{tol})$ : akzeptierter Schritt

$$h_{\text{neu}} = \min \left\{ \alpha h, \beta \cdot \left( \frac{\text{tol}}{|\varepsilon|} \right)^{\frac{1}{p}} h, h_{\text{max}} \right\} \quad (3.28)$$

- $(|\varepsilon| \geq \text{tol})$ : zurückgewiesener Schritt

$$h_{\text{neu}} = \min \left\{ h/\alpha, \beta \cdot \left( \frac{\text{tol}}{|\varepsilon|} \right)^{\frac{1}{p}} h, h_{\text{min}} \right\} \quad (3.29)$$

Dabei wurde die maximale Änderung der Schrittweite durch  $\alpha = 1,05$  begrenzt und der „Sicherheitsfaktor“ auf den Wert  $\beta = 0,85$  gesetzt ( $p$  ist die Konsistenzordnung des Verfahrens niedrigerer Ordnung, hier  $p = 3$ ).

Die Effizienz und die Genauigkeit des ab hier APM(3)5 genannten Verfahrens zur Berechnung von Streuphasen wird in Anhang A.4 im Vergleich mit anderen Methoden zur Berechnung von Streuphasen demonstriert. Hierzu wurden einige Potentiale verwendet, deren exakte  $s$ -Wellen-Streuphasen bekannt sind.

Die totalen und differentiellen Streuquerschnitte können nun mittels Summenbildung über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  gemäß (2.92), (2.103) und (2.107) berechnet werden. Bei der praktischen Durchführung der Rechnungen wurde angenommen, daß Konvergenz erreicht sei, wenn der relative Beitrag eines Partialquerschnitts  $\sigma_l/\sigma$  zum totalen Streuquerschnitt für ein bestimmtes  $l$  den Wert  $5 \times 10^{-5}$  unterschritt.

In Abb. 3.4 sind die so erhaltenen totalen Elektron-Elektron-Streuquerschnitte als Funktion der Relativgeschwindigkeit und der Abschirmlänge des repulsiven Debye-Potentials dargestellt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Behandlung der Elektron-Elektron-Stöße als unterscheidbare Teilchen  $\sigma_0$  oder unter zusätzlicher Berücksichtigung von Austauschstreuung bei identischen Teilchen  $\sigma_{\text{id}}$ . Bei niedrigen Geschwindigkeiten ist die  $s$ -Wellen-Streuphase dominant, die nach (2.107) nur zur Hälfte in den Streuquerschnitt eingeht, so daß  $\sigma_{\text{id}}(k \rightarrow 0) \approx 1/2\sigma_0(k \rightarrow 0)$ . Bei höheren Geschwindigkeiten liefern Streuphasen zu vielen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  vergleichbare Beiträge, so daß sich durch Mittelung wieder  $\sigma_{\text{id}} \approx \sigma$  ergibt. Generell läßt sich feststellen, daß der Streuquerschnitt bei konstanter Abschirmlänge zu höheren Geschwindigkeiten hin abnimmt und bei festgehaltener Energie mit verringerter Abschirmung (also bei geringen Dichten und hohen Temperaturen, Abb. 2.3) sehr stark



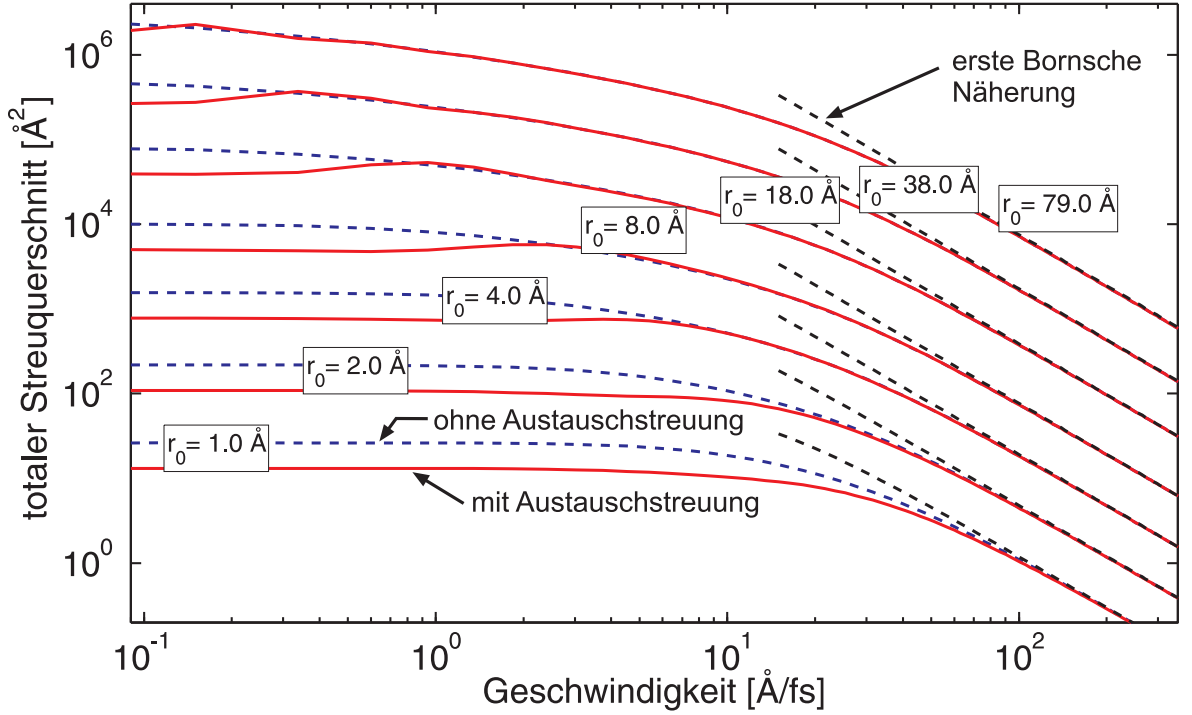


Abbildung 3.4: Totale Streuquerschnitte elastischer Elektron-Elektron-Stöße für verschiedene Werte der Abschirmlänge  $r_0$  als Funktion der Relativgeschwindigkeit. Streuquerschnitte mit (rot) und ohne Berücksichtigung (blau) der Ununterscheidbarkeit der streuenden Elektronen sowie in erster Bornscher Näherung für hohe Energien (schwarz).

anwächst. Im Grenzfalle verschwindender Abschirmung erhält man schließlich ein Coulomb-Wechselwirkungspotential, dessen totaler Streuquerschnitt bekanntlich unbeschränkt ist. Zusätzlich ist als Hochenergiegrenzfall der Streuquerschnitt in erster Bornscher Näherung

$$\sigma_B = \int |f_B(\cos \theta)|^2 d\Omega + \int |f_B(\cos(\pi - \theta))|^2 d\Omega = 8\pi \left( \frac{2\mu e^2 r_0^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{1 + 4k^2 r_0^2} \quad (3.30)$$

eingetragen.

Die Betrachtung der differentiellen Streuquerschnitte (Abb. 3.5) zeigt für kleine Geschwindigkeiten ein nahezu isotropen Verlauf, während bei höheren Geschwindigkeiten Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung dominiert. Die Symmetrie der Querschnitte um  $\theta = \pi/2$  resultiert aus der Ununterscheidbarkeit der streuenden Elektronen.

### 3.3 Stoßterm in der Simulation

Die numerische Lösung des VUU-Gleichung wurde als Erweiterung eines bereits bestehenden Vlasov-Codes [40, 56] entwickelt. Darin wird das Stoßintegral (2.61) der VUU-Dynamik nicht explizit ausgewertet. Stattdessen lassen sich in der Stoßsimulation einerseits die Erhaltung von Impuls und kinetischer Energie durch die Behandlung der Testteilchen als klassische Parti-

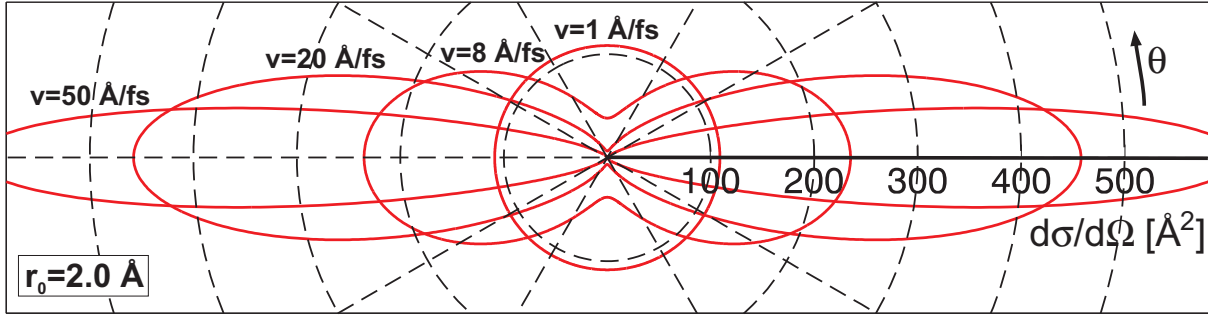


Abbildung 3.5: Differentielle Streuquerschnitte für Elektron-Elektron-Stöße in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta$  für verschiedene Relativgeschwindigkeiten der streuenden Elektronen. Die Wechselwirkung wird durch ein statisch abgeschirmtes Potential mit einer Abschirmlänge von  $r_0 = 2 \text{ \AA}$  vermittelt.

kel einfach sichern. Andererseits werden die statistischen Komponenten quantenmechanischen Ursprungs (Verteilungen von Stoßereignissen, Streuwinkeln und Pauli-Blocking) mittels eines direkten Monte-Carlo-Ansatzes auf das semiklassische Niveau abgebildet. Somit wird implizit sichergestellt, daß die Besetzungsdynamik der Elektronen im Phasenraum das Stoßintegral stets erfüllt.

### 3.3.1 Stoßkinematik

Die grundsätzliche Vorgehensweise zur Kollisionsabfrage und Ermittlung der Impulse nach einem Stoß entspricht dem in [34, 70] angegebenen Schema:

1. Für alle Testteilchen werden zum Zeitpunkt  $t$  die Trajektorien für einen Zeitschritt bis  $t + \Delta t$  kräftefrei extrapoliert. Der minimale Abstand  $d_{ij}$  zwischen einem herausgegriffenen Testteilchen mit dem Index  $i$  und den anderen Testteilchen  $j$  (unter der Bedingung  $j < i$ ), wird mit dem reskalierten Streuabstand  $r_{\text{scal}}$  während dieses Zeitschrittes verglichen (s. Abschnitt 3.3.4). Falls gilt  $d_{ij} < r_{\text{scal}}$ , kommt das Teilchenpaar  $i, j$  für einen Stoß in Betracht.
2. Die Impulse nach einem Stoß erfüllen die Impulserhaltung - im Schwerpunktkoordinatensystem:  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ , da ihre Beträge nicht geändert werden, ist die Energieerhaltung stets mit erfüllt. Der verbleibende Impulsfreiheitsgrad, der Streuwinkel  $\theta$  wird mit Hilfe eines Monte-Carlo-Samplings aus den passenden differentiellen Streuquerschnitten  $d\sigma/d\Omega(p_2 - p_1, \theta, r_0)$  bestimmt.
3. Die Besetzung der Phasenraumzellen nach dem zunächst hypothetischen Stoß ist auf Verträglichkeit mit dem Pauli-Prinzip zu überprüfen, s. nachfolgenden Abschnitt 3.3.2. Nach erfolgreicher Überprüfung wird der Stoß ausgeführt und die Impulse aus dem Schwerpunktkoordinatensystem der Stoßpartner in das Laborkoordinatensystem transformiert. Andernfalls wird die Ausführung des Stoßes verweigert.

Die Schritte 1 - 3 werden nun für alle Testteilchen mit  $i = 1 \dots N$  ausgeführt, wobei die Bedingung  $j < i$  in 1. sicherstellt, daß keine Doppelzählung von Stößen auftreten kann.

### 3.3.2 Pauli-Blocking

Die direkte Bestimmung der Blocking-Faktoren würde die Buchhaltung über die besetzten Zustände im sechsdimensionalen Phasenraum erfordern. Dies führt allerdings wegen der begrenzten Testteilchenzahl bei adäquater Wahl der Zellengröße im Phasenraum zu einer unzureichenden Statistik. Daher wird vereinfachend die Besetzung der Zustände auf die Energieachse projiziert. Dazu wird durch Integration der Verteilungsfunktion über den gesamten Phasenraum die relative Besetzung

$$\tilde{f}_{\text{avg}}(\epsilon) = \frac{(2\pi\hbar)^3}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta(\epsilon - h(\mathbf{r}, \mathbf{p})), \quad (3.31)$$

für die nach dem Stoß resultierenden Einteilchenenergien  $\epsilon'_i$  und  $\epsilon'_j$  bestimmt. Diese Approximation wird Energie-Blocking genannt [70]. Sie beruht auf der Annahme, daß Inhomogenitäten in der räumlichen und Winkelverteilung der Elektronen schnell ausgeglichen werden. Schließlich werden Stoßereignisse mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{ij} = (1 - \tilde{f}_{\text{avg}}(\epsilon'_i))(1 - \tilde{f}_{\text{avg}}(\epsilon'_j)). \quad (3.32)$$

zugelassen. Die Auswertung von (3.32) erfolgt mittels Monte-Carlo-Sampling.

### 3.3.3 In-Medium-Elektron-Elektron-Stöße

In den vorangehenden Abschnitten wurde noch nicht darauf eingegangen, auf welche Weise das Wechselwirkungspotential für die Stöße zwischen Elektronen festzulegen ist. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, unterliegen Cluster bei der Bestrahlung mit intensiven fs-Laserpulslen einer zeitabhängigen Heizung und Expansion. Zudem sind die Verteilungen von kinetischer Energie und Dichte der Elektronen eines expandierenden Clusters auch noch örtlich inhomogen. Dies legt nahe, Dichte und Temperatur dieses Nanoplasmas orts- und zeitaufgelöst in die Auswahl der Elektron-Elektron-Streuquerschnitte einfließen zu lassen. Im Sinne lokalen Gleichgewichts („local thermal equilibrium“ - LTE) werden hierzu die Annahmen getroffen, daß

1. die lokalen Gradienten von Dichte und kinetischer Energie des Elektronensystems so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können und
2. daß die Zeitskalen der relevanten physikalischen Phänomene (Aufheizung, Expansion) viel größer sind als die Relaxationszeit der Elektronen.

Somit können die in Abschnitt 2.3.2 dargelegten Ergebnisse der Gleichgewichtsstatistik zur Ermittlung von lokalen Temperaturen und Abschirmlängen herangezogen werden.

Dazu wird der Simulationsraum in Zellen unterteilt, die als Bezugsvolumen der lokalen thermodynamischen Größen dienen. Im ersten Schritt ist es notwendig, die lokale innere (thermische)

Energie  $U$  zu bestimmen. Sie wird aus der thermischen Geschwindigkeit erhalten, die sich als Differenz der Geschwindigkeiten  $v$  im Laborkoordinatensystem und der Driftgeschwindigkeit  $\bar{v}$  in einer Zelle ergibt:

$$U = \frac{m_e}{2} \sum_i^{N_e} (v_x^i - \bar{v}_x)^2 + (v_y^i - \bar{v}_y)^2 + (v_z^i - \bar{v}_z)^2. \quad (3.33)$$

Im folgenden bezeichne  $u$  die innere Energie pro Elektron ( $u = U/N_e$ ). Die innere Energie eines idealen Elektronengases mit beliebiger Entartung ist gegeben durch:

$$u = \frac{3}{2} k_B T \frac{2}{n_e \Lambda^3} I_{3/2} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (3.34)$$

Mit dem dimensionslosem chemischen Potential  $x = \mu/k_B T$  und  $y = n_e \Lambda^3/2$  wird daraus

$$u = \frac{3}{2} k_B T \frac{1}{y} I_{3/2}(x). \quad (3.35)$$

Mit der Definition  $\hat{I}_{3/2}(y) = I_{3/2}(x)$ , wobei  $y = I_{1/2}(x)$  zu beachten ist, kann das Fermi-Integral in guter Näherung mit folgenden Ausdrücken approximiert werden [50]:

$$\hat{I}_{3/2}(y) \approx \begin{cases} y + 0,1768y^2 - 0,0033y^3 + 0,000094y^4 & y < 5,5 \\ 0,4836y^{5/3} + 1,3606y^{1/3} - 1,7y^{-1} & y \geq 5,5. \end{cases} \quad (3.36)$$

Damit ergeben sich als die Näherungsformeln für die innere Energie  $u$ :

$$\bar{u} = \frac{3}{2} k_B T \begin{cases} 1 + 0,1768y - 0,0033y^2 + 0,000094y^3 & y < 5,5 \\ 0,4836y^{2/3} + 1,3606y^{-2/3} - 1,7y^{-2} & y \geq 5,5. \end{cases} \quad (3.37)$$

Die Approximation (3.37) weist allerdings den Nachteil auf, sich zur Bestimmung der Temperatur nicht einfach analytisch invertieren zu lassen. Daher wurde die innere Energie mit der empirisch aufgestellten Beziehung

$$\bar{u} = (\bar{u}_0^\alpha + (3/2 k_B T)^\alpha)^{1/\alpha} \quad (3.38)$$

ausgedrückt. Hier ist  $\bar{u}_0 = \bar{u}(T = 0 \text{ K}) \approx 3/5 \epsilon_F$  die mittlere innere Energie bei verschwindender Temperatur aus (3.37):

$$\bar{u}_0 = \bar{u}(y \rightarrow \infty) = 3 \cdot 0,4836 \frac{\pi \hbar^2}{m_e} \left( \frac{n_e}{2} \right)^{2/3} \quad (3.39)$$

Der freie Parameter  $\alpha$  wird nun so gewählt, daß der Fehler von  $u_B$  minimal ist. Mit  $\alpha = 1,7$  wird gesichert, daß für den relativen Fehler stets  $|(\bar{u}_0 - u)/u| < 2\%$  gilt. Die beiden Näherungen (3.37) und (3.38) sind in Abb. 3.6 für steigende Elektronendichten bis zur Festkörperdichte von

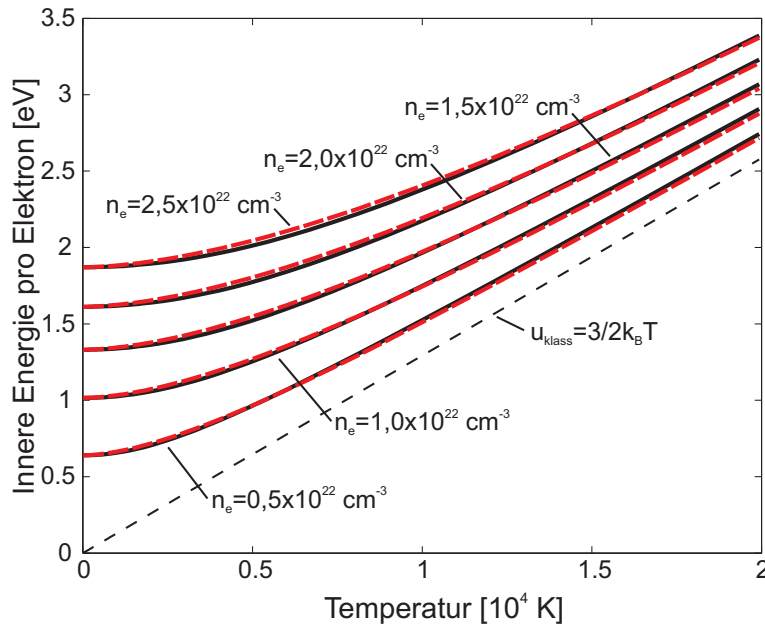


Abbildung 3.6: Teilchenbezogene innere Energie  $u$  des idealen Fermigas als Funktion der Temperatur  $T$  für verschiedene Teilchendichten  $n_e$ . Gestrichelt ist die zweite Näherung  $\bar{u}_0(n_e, T)$  aus (3.38) eingezeichnet. Bei hohen Temperaturen streben alle Kurven gegen den klassischen Wert  $u_{\text{klass}} = 3/2 k_B T$ .

Natrium dargestellt. Die Inversion von 3.38 ist trivial und liefert:

$$T \approx \frac{2}{3k_B} (u^\alpha - \bar{u}_0^\alpha)^{1/\alpha} \quad \text{für } u \geq u_0. \quad (3.40)$$

Damit ist der Weg frei, um zellenbasiert mit der lokalen Temperatur aus (3.40) und der lokalen Dichte die Abschirmweiten und damit das wirksame abgeschirmte Potential nach (2.82) zur Auswahl der entsprechenden Streuquerschnitte zu berechnen. In der Simulation wurden Zellen mit einer Kantenlänge von  $d_c = 1 \text{ \AA}$  verwendet, innerhalb derer für die ausgewählte Abschirmweite tabellierte Daten der differentiellen und totalen Streuquerschnitte interpoliert werden. Diese Zellengröße stellt einen vernünftigen Kompromiß dar zwischen den sich widersprechenden Anforderungen möglichst großer Zellen für eine gute thermodynamische Statistik und möglichst kleiner Zellen zur Einhaltung lokalen Gleichgewichts.

Es soll noch angemerkt werden, daß die Beschreibung der Elektronen im semiklassischen Modell in zwei Punkten von den Eigenschaften eines idealen Fermigas abweicht. So ist das effektive Wechselwirkungspotential durch die räumliche Ausdehnung der Testteilchen „weicher“ als das Debye-Potential. Außerdem induziert der Austausch-/Korrelationsterm  $V_{xc}(r)$  einen attraktiven Beitrag zum Wechselwirkungspotential. Die Auswirkung dieser beiden Einflüsse wurde durch Betrachtung einer ausgezeichneten Probeladung in einem  $\text{Na}_{100}$ -Jellium-Cluster im Grundzustand untersucht. Hierzu wurde numerisch mit Hilfe eines eindimensionalen Thomas-Fermi-Modells für den  $\text{Na}_{99}$ -Cluster, in dessen Mittelpunkt ein zusätzliches Elektron festgehalten wurde, das effektive Potential als Funktion des Abstands vom Mittelpunkt aufgezeichnet. Aus der Differenz zum Potentialverlauf eines  $\text{Na}_{100}$ -Jellium-Clusters ergibt sich die rote Kurve in Abb. 3.7. Gestrichelt ist das für ein ideales Fermigas mit der Thomas-Fermi-Abschirmweite  $r_{\text{TF}} = 0,68 \text{ \AA}$  zu erwartende Debye-Potential eingetragen. Deutlich erkennbar ist das Minimum bei  $r = 3,5 \text{ \AA}$  des abgeschirmten Potentials aus der Thomas-Fermi-Rechnung als Folge des

Austausch-/Korrelationslochs.

Die hier gezeigte Inkonsistenz ist im Grundzustand am stärksten ausgeprägt, sollte aber vernachlässigbar sein, sobald das System durch die Laserwechselwirkung geheizt wird.

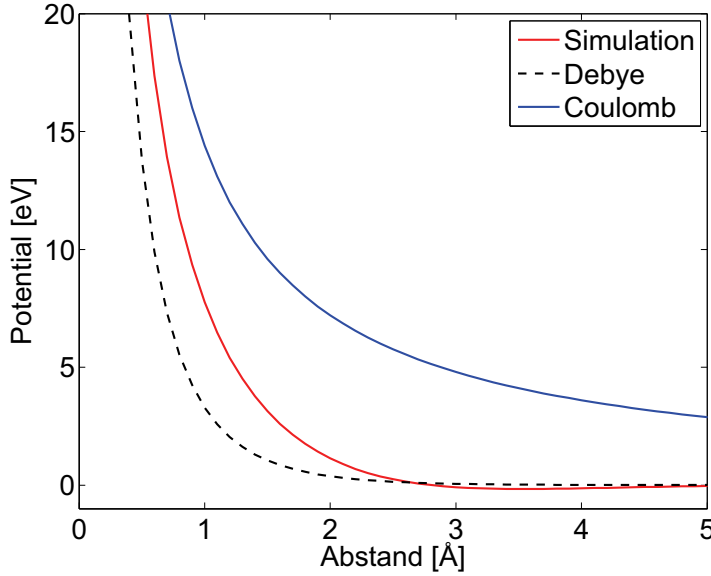


Abbildung 3.7: Das abgeschirmte Potential für ein räumlich ausgedehntes Testteilchen im Grundzustand von Jellium- $\text{Na}_{100}$  aus dem Thomas-Fermi-Modell (rot). Die Abweichung zum Debye-Potential (gestrichelt) für ein Punktteilchen ( $r_0 = r_{\text{TF}} = 0,68 \text{ \AA}$ ) wird durch die Mitnahme des Austausch-/Korrelationsbeitrags und die endliche Breite der Testteilchen verursacht.

### 3.3.4 Hybrid-Ensemble-Methode

Die zusätzliche Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Stößen im VUU-Code erfordert einen erheblichen numerischen Mehraufwand. Um die Leistungsfähigkeit des zugrundeliegenden massiv-parallelen Vlasov-Codes zu erhalten, wurde zur Parallelisierung die in [71] vorgeschlagene Hybrid-Ensemble-Methode verwendet. Ihre Grundidee besteht darin, das gesamte Ensemble aus  $N_{\text{PP}}$  Testteilchen in  $N_{\text{P}} = N_{\text{PP}}/N_{\text{SE}}$  Untermengen mit jeweils  $N_{\text{SE}}$  aufzuteilen und jeweils eine an einen beteiligten Prozessor zur Bearbeitung zu übergeben. Die Testteilchendichte einer Untermenge soll deutlich größer sein als die entsprechende physikalische Elektronendichte:

$$n_{\text{P}} = N_{\text{PP}}/N_{\text{SE}}n_{\text{e}} = N_{\text{S2}}n_{\text{e}}. \quad (3.41)$$

Die Streuquerschnitte müssen nun passend zur Testteilchendichte  $n_{\text{P}}$  einer Untermenge reskaliert werden. Dazu wird gefordert, daß die mittlere freie Weglänge eines Testteilchens in einer Untermenge genauso groß ist wie in im physikalischen Elektronensystem:

$$\lambda = \frac{1}{n_{\text{e}}\sigma} = \frac{1}{n_{\text{P}}\underbrace{\sigma/N_{\text{S2}}}_{\sigma_{\text{HE}}}}. \quad (3.42)$$

Damit ergibt sich der reskalierte Querschnitt als  $\sigma_{\text{HE}} = \sigma_{\text{HE}}/N_{\text{S2}}$ . Da bei geometrischer Interpretation der Radius der zum Streuquerschnitt  $\sigma$  gehörenden Streuscheibe als  $r_{\sigma} = \sqrt{\sigma/\pi}$

ausgedrückt werden kann, folgt für den reskalierten Streuabstand:

$$r_{\text{scal}} = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi N_{S2}}}. \quad (3.43)$$

Dieser Wert wird zur Kollisionsüberprüfung mit dem Stoßparameter zweier Teilchen in 3.3.1 verwendet.

Eine weitere drastische Verringerung des numerischen Aufwands läßt sich durch die Ausnutzung des Umstands erreichen, daß das Wechselwirkungspotential für die Elektron-Elektron-Stöße kurzreichweitig ist. Deshalb müssen zur Überprüfung eines gerade betrachteten Teilchens  $i$  auf Stöße nicht alle anderen Teilchen untersucht werden, sondern es genügt, nur die Teilchen in der Nachbarschaft von  $i$  zu betrachten. Dazu wird das oben beschriebene Gitter verwendet, die Kollisionabfrage eines Teilchens  $i$  erfolgt dann mit allen Teilchen der Gitterzelle in der sich  $i$  befindet und anschließend mit den Teilchen in den benachbarten Zellen (Linked-Cell-Verfahren). Trotz dieser Maßnahmen müssen für Systeme mit etwa 100 Elektronen bei einer Testteilchenskalierung von  $N_S = 10^4$  typischerweise einige  $10^7$  Kollisionsabfragen pro Zeitschritt durchgeführt werden.

## 3.4 Grenzen des VUU-Ansatzes

Abschließend sollen noch einige Anmerkungen zu den Beschränkungen der semiklassischen VUU-Dynamik gemacht werden, deren Ursachen teilweise systematisch bedingt sind und zum anderen aus der gewählten numerischen Umsetzung herrühren.

### 3.4.1 Testteilchendarstellung

Bedingt durch die endliche Zahl der Testteilchen, die für die Darstellung der Verteilungsfunktion zur Verfügung stehen ist die resultierende Dichte nicht beliebig glatt. Diese methodisch bedingte Körnigkeit bedingt in der Vlasov-Dynamik eine künstliche Thermalisierung und Autoionisation [35, 72, 73]. Im Gegensatz zur Vlasov-Dynamik, in der nur der Anfangszustand entsprechend einer Fermiverteilung besetzt wird, führt das explizite Erzwingen der Fermistatistik durch das Pauli-Blocking im VUU-Verfahren zu einer Linderung des Problems, ohne es vollkommen zu beseitigen [36, 74].

### 3.4.2 Doppelzählung und Dichtelimitierung

Wenn sich bedingt durch Ionisation und Expansion des Elektronensystems so geringe Dichten einstellen, daß die Strukturfunktionen der einzelnen Testteilchen nur wenig oder gar nicht mehr überlappen, wird die Unterscheidung zwischen kurzreichweitigen Stößen und langreichweitigen, kollektiven Wechselwirkungen sinnlos. In diesem Fall geht das VUU-Verfahren in ein Molekulardynamikverfahren mit Quasiteilchen und der  $N_S$ -fachen Elektronendichte über. Somit ist einerseits die Grundlage für das entkoppelte mittlere Feld nicht mehr gegeben, andererseits tritt eine Doppelzählung der Kräfte durch Coulombwechselwirkung der Testteilchen

untereinander und zusätzliche binäre Stöße (VUU-Stoßterm) auf.

Unabhängig davon verliert die dichte- und temperaturabhängige Beschreibung der Stöße ihre statistische Grundlage, wenn sich nur noch wenige Testteilchen in einer Zelle des Simulationsvolumens aufhalten.

Der letzte Punkt ist der kritischere – der Grenzwert für die Dichte wird in den Simulationen als erreicht angesehen, wenn sich in einer Raumgitterzelle nur noch zwei Testteilchen befinden  $n_{pp}^{krit} = 2 \text{ \AA}^{-3}$ . Folglich ist der Dichte-„Dynamikumfang“ der Simulation bei einer Testteilchenskalierung von  $N_S = 10^4$  auf  $n_{pp}(T=0)/n_{pp}^{krit} \approx 100$  beschränkt.

Die Gefahr, aufgrund der Berücksichtigung des Korrelationsbeitrages im LDA-Funktional Korrelationen doppelt zu zählen besteht nicht, solange die Stöße als Markov-Prozess angesehen werden können [75–77].

### 3.4.3 Stoßterm bei großen Abschirmlängen

Bei großen Abschirmlängen, wie sie bei der Expansion des Elektronensystems bei einer Coulombexplosion auftreten, ist die Voraussetzung, daß sich die Stoßpartner am gleichen Ort befinden (Lokalität der Stöße), nicht mehr erfüllt (s. Abschnitt 2.3.1).

### 3.4.4 Dynamische Abschirmung

Elektron-Elektron-Stöße wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit dem statisch abgeschirmten Debye-Potential beschrieben. Nur wenn die Geschwindigkeit eines Elektrons klein gegenüber der thermischen Geschwindigkeit der umgebenden Elektronen ist, stellt dies eine gute Näherung für die Abschirmung dar. Im allgemeinen ist jedoch der dynamische Charakter der Abschirmung zu berücksichtigen. Er bewirkt, daß die Polarisationswolke der umgebenden Elektronen einem sehr schnellen Elektron nicht instantan folgen kann. Aus solch einer verminderten dynamischen Abschirmung resultiert dann ein vergrößerter Streuquerschnitt.

Eine einfache Näherung, die es erlaubt, auch dynamische Abschirmung in das VUU-Modell einzubauen, wird von Zwicknagel et al. [78] angegeben. Dabei wird ein dynamisch abgeschirmtes Potential durch ein Debye-Potential approximiert, dessen Abschirmlänge von der Geschwindigkeit abhängt:

$$r_{dyn}(v) = r_0 \sqrt{1 + \frac{v^2}{v_{th}^2}}, \quad (3.44)$$

worin  $v$  die Relativgeschwindigkeit der stoßenden Teilchen und  $v_{th} = \sqrt{k_B T / m_e}$  die lokale thermische Geschwindigkeit bedeuten. Diese Näherung erfüllt die Friedel-Summenregel, die fordert, daß das Volumenintegral über die von einer Ladung  $q$  induzierte Ladungsdichte  $\rho_{ind}$  aus Gründen der Ladungsneutralität gleich der Ladung selbst sein muß [79–81]. Die resultierenden Querschnitte sollten vor ihrer Anwendung in jedem Fall mit Resultaten aus quantenkinetischen Rechnungen unter Berücksichtigung dynamischer Abschirmung überprüft werden [82].



# Kapitel 4

## Analyse dissipativer Einflüsse auf die Absorptions- und Ionisationsdynamik von Metallclustern

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Grundlagen und die Methodik zur Behandlung von Metallclustern im Rahmen des semiklassischen Ansatzes vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel die Wechselwirkung der Cluster mit intensiven Lichtfeldern auf Femtosekunden-Zeitskalen untersucht. Ein zentraler Mechanismus zur Energiedeposition in Clustern ist dabei die resonante Anregung des Mie-Plasmons, wobei insbesondere dessen zeitliche Entwicklung innerhalb des Anregungsprozesses eine bedeutende Rolle für die Wechselwirkungs- und Zerfallsdynamik spielt. Als Startpunkt für die Untersuchung der Dissipationseinflüsse wird zunächst die nichtlineare Response der Cluster bei resonanter und auch nichtresonanter Anregung betrachtet. Danach widmet sich die Arbeit Doppelpulsszenarien, bei denen beide Anregungsprozesse von Bedeutung sind. Der Einfluß von Elektron-Elektron-Stößen auf die Clusterdynamik wird anhand eines Vergleiches der dichte- und temperaturabhängigen VUU-Beschreibung mit dem konventionellen VUU- und dem stoßfreien Vlasov-Formalismus untersucht. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird eine detaillierte mikroskopische Analyse der Energieabsorption aus dem Laserfeld im nichtresonanten Regime vorgenommen.

### 4.1 Anregung von Metallclustern durch Femtosekundenlaserpulse

#### 4.1.1 Anregung durch Einzelpulse

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Anregung von Metallclustern mit kurzen Laserpulsen betrachtet, deren Wellenlängen einen Bereich vom infraroten bis zum sichtbaren Licht überstreichen. In jedem Fall ist die Lichtwellenlänge mit einigen hundert Nanometern viel größer als die Ausdehnung der zu untersuchenden Cluster. Dies erlaubt die Vernachlässigung der räumlichen Struktur der Laserpulse, so daß sie als linear polarisierte, zeitliche Oszillation eines

elektrischen Feldes approximiert werden können. In dieser Dipolnäherung wird das Feld beschrieben durch eine ebene Welle mit einer Trägerfrequenz  $\omega$  und einer Einhüllenden  $E_0(t)$ , die die zeitliche Struktur des Pulses definiert:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(t) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0(t) (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}). \quad (4.1)$$

Die Feldstärke der Einhüllenden wird durch eine auf Eins normierte Formfunktion  $A(t)$  und die Spitzenintensität des Pulses  $I_0$  bestimmt:

$$E_0(t) = A(t) \sqrt{\frac{2I_0}{\epsilon_0 c}}. \quad (4.2)$$

In allen nachfolgenden Rechnungen wird angenommen, daß die Pulseinhüllende in guter Näherung durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann:

$$A(t) = \exp \left[ -2 \ln 2 \frac{(t - t_0)^2}{\tau^2} \right]. \quad (4.3)$$

Der resultierende Puls hat dann sein Maximum bei  $t_0$  und seine zeitliche Ausdehnung ist durch die Halbwertsbreite<sup>1</sup>  $\tau$  der Intensität gegeben.

Zunächst soll die nichtlineare Wechselwirkung von Na<sub>55</sub> mit resonant und nichtresonant anregenden fs-Laserpulsen untersucht werden. Der Na<sub>55</sub>-Cluster weist im Grundzustand eine ausgeprägte kollektive Resonanz bei etwa  $\hbar\omega = 2,8$  eV auf, siehe Abschnitt 4.3.1. Eine resonante Laseranregung ist mit einer entsprechenden Wellenlänge von  $\lambda = 440$  nm möglich. Daher werden für die Anregung linear polarisierte Einzelpulse mit Wellenlängen von  $\lambda = 440$  nm und  $\lambda = 800$  nm gewählt, s. Abb. 4.1. Die Pulse sind ansonsten identisch mit einer Intensität von  $I = 8 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> und einer Länge von  $\tau = 25$  fs. Insbesondere soll der Einfluß der EE-Stöße<sup>3</sup> auf die Clusterdynamik mit dem VUU-Schema konstanter Abschirmung (VUU) und dem erweiterten VUU-Schema (VUU(n,T)) gegenüber den stoßfreien Rechnungen (Vlasov) studiert werden. Unabhängig vom verwendeten Schema zeigt sich, daß die Energieabsorption und nachfolgende Ionisation in beiden Anregungsfällen genügt, um die Expansion des Clusters auszulösen, Abb. 4.1c und Abb. 4.1d. Ein Hinweis auf die resonante Anregung der kollektiven Mode bei Bestrahlung mit dem 440nm-Puls liefert die starke Überhöhung des Dipolsignals, 4.1a (linke Seite) im Vergleich zur langwelligen Anregung 4.1a (rechte Seite). Durch Resonanzabsorption vermag der Cluster hohe Energiebeträge im Elektronensystem zu deponieren, Abb. 4.1b, links. Dies wird begleitet durch eine verstärkte Emission von Elektronen und eine entsprechend heftige Expansion des Clusters.

In beiden Anregungsfällen übertragen die im Cluster verbleibenden Elektronen ihre thermische Energie über die Entwicklung hydrodynamischen Drucks auf die Ionen und kühlen während der folgenden Expansion näherungsweise adiabatisch ab.

Bei ausschließlicher Betrachtung der linken Seite von Abb. 4.1 läßt das Dipolsignals wegen seiner Irregularität keine klaren Aussagen über die Dämpfung in den verschiedenen Regimes

<sup>1</sup>auch FWHM - full width half maximum

<sup>3</sup>Elektron-Elektron-Stöße

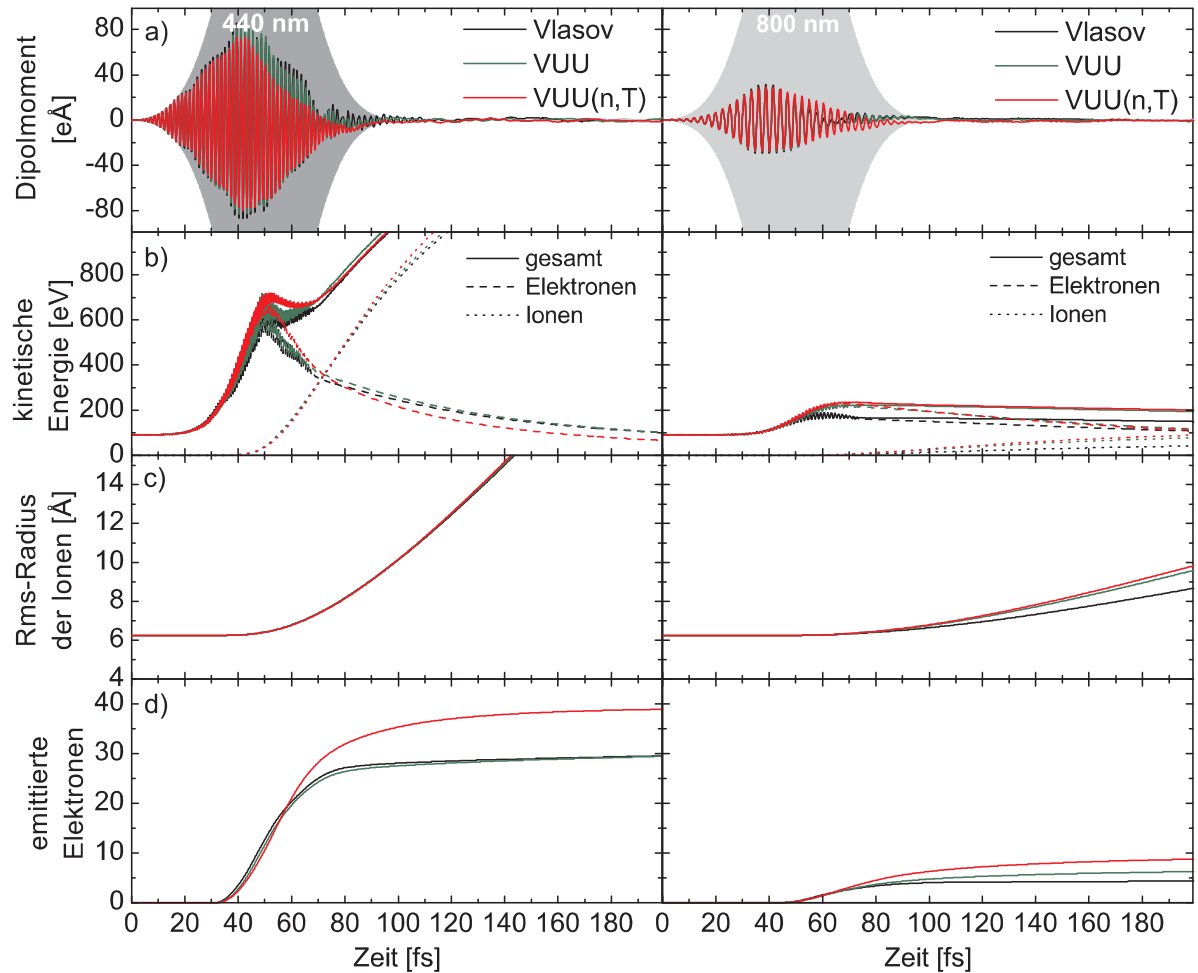


Abbildung 4.1: Resonante Anregung von Na<sub>55</sub> mit einem fs-Laserpuls,  $E_{\text{Photon}} = 1,54 \text{ eV}$  (linke Seite). Nichtresonante Anregung von Na<sub>55</sub> mit einem fs-Laserpuls,  $E_{\text{Photon}} = 2,8 \text{ eV}$  (rechte Seite). Die sonstigen Pulsparameter sind identisch ( $I = 8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau = 25 \text{ fs}$ ). Rechnungen ohne (Vlasov) und mit EE-Stößen (VUU, VUU(n,T)). Induziertes Dipolmoment und Pulseinhüllende, a), kinetische Energien der Elektronen, Ionen b), Rms<sup>2</sup>-Radius der Ionen c), sowie Ionisation d).

(Vlasov, VUU, VUU(n,T)) zu, Abb. 4.1a. Auffällig ist jedoch, daß die kinetischen Energien der Elektronen in beiden VUU-Rechnungen größer sind als in der Vlasov-Rechnung. Während in der Resonanz die Zeitentwicklung der Ionisation im Vlasov- und VUU-Bild nahezu gleich verläuft, zeigt sich im VUU(n,T)-Bild mit etwas Verzögerung eine signifikante Verstärkung der Ionisation. Bei nichtresonanter Anregung, rechte Seite von Abb. 4.1, läßt sich am Dipolsignal der VUU-Schemata eine leichte Dämpfung gegenüber dem Vlasov-Fall erkennen, Abb. 4.1a. Die Ionisation zeigt im nichtresonanten Fall eine Zunahme von etwa 30% (VUU), bzw. 80% (VUU(n,T)) verglichen mit der Vlasov-Simulation, Abb. 4.1d. Auch die Cluster-Expansion verläuft mit Berücksichtigung von EE-Stößen signifikant schneller, Abb. 4.1c. Beide Beobachtungen deuten klar darauf hin, daß auch die Energieabsorption mit Berücksichtigung von Stößen höher ausfällt.

Diese Untersuchung liefert erste Hinweise darauf, daß EE-Stöße insbesondere bei nichtreso-

nanter Anregung einen spürbaren Einfluß auf die Clusterdynamik nehmen können, während bei resonanter Anregung die Kollektivbewegung der Elektronen dominiert.

### 4.1.2 Anregung mit Doppelpulsen

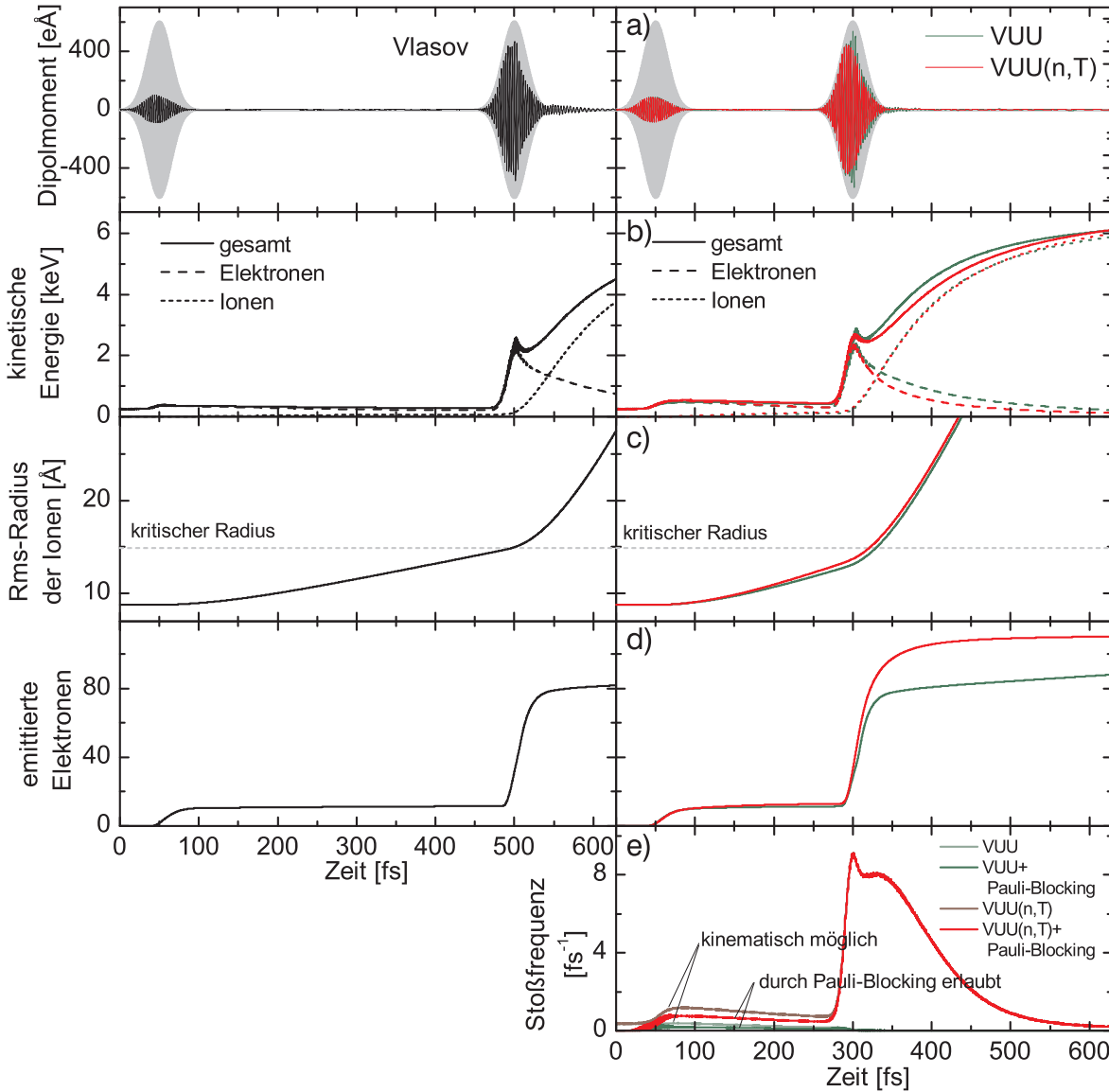


Abbildung 4.2: Zeitentwicklung des Laserfeldes und des Dipolmoments a), der kinetischen Energie der Elektronen und Ionen c), Gesamtionisation d) und Elektron-Elektron-Stoßfrequenz, e) für die Anregung von  $\text{Na}_{147}$  mit zwei fs-Laserpulsen ( $I = 8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau = 25 \text{ fs}$ ). Die linke Seite zeigt Vlasov-, die rechte Seite VUU-, VUU(n,T)-Ergebnisse. Die Pulsverzögerungen sind jeweils für maximale Energieabsorption optimiert.

In diesem Abschnitt werden Szenarien studiert, bei denen die nichtresonante Absorption von großer Bedeutung ist und die auch experimentell von großem Interesse sind – die Wechselwirkung von kleinen und mittelgroßen  $\text{Na}_N$ -Clustern mit einem Paar intensiver Femtosekundenlaserpulse. Für die Simulationen werden diese identisch zu den infraroten Pulsen aus dem

vorstehenden Abschnitt ( $\tau = 25$  fs,  $I = 8 \times 10^{12}$  Wcm $^{-2}$  und  $\lambda = 800$  nm) gewählt. Dies entspricht der typischen Situation bei Experimenten an Metallclustern, bei denen die Photonenenergie des Titan-Saphir-Lasers mit  $\hbar\omega = 1,54$  eV deutlich unterhalb der Plasmonenergie der Cluster im Grundzustand von etwa 3 eV liegt. Wie sich zeigt, hängt die Clusterdynamik stark von dem zeitlichen Abstand der Pulse ab. Für einen ersten Vergleich sollen diejenigen Pulsabstände näher betrachtet werden, für welche die Energieabsorption maximal wird. Die Ergebnisse von Vlasov- und VUU-Simulationen sind in Abb. 4.2 für Na $_{147}$  und Pulsabstände von  $\tau_{\text{vla}} = 450$  fs sowie  $\tau_{\text{vuu}} = 250$  fs dargestellt. In qualitativer Hinsicht ähneln sich die beiden Läufe. Wegen der nichtresonanten Anregung verursacht der erste Puls nur eine schwache Ionisation, wie Teilabb. 4.2d zeigt. Als Folge wird der Cluster zwar nur leicht thermisch angeregt, ist aber bereits nicht mehr stabil und beginnt zu expandieren, wie aus der Entwicklung des Clusterradius hervorgeht, TeilAbb. 4.2c. Für die absorptionsoptimierten Pulsverzögerungen haben die Cluster zum Zeitpunkt des Eintreffens des zweiten Pulses einen ähnlichen Radius erreicht, und es kommt zur Resonanz des Oberflächenplasmons. Dies wird durch den Vergleich mit dem kritischen Radius, der aus dem klassischen Mie-Plasmon abgeschätzt und als gestrichelte Linie in Abb. 4.2c eingetragen wurde, bestätigt. Die resonante Wechselwirkung mit dem zweiten Puls führt zu einer wesentlich stärkeren Ionisation, die mehr als die Hälfte der verbleibenden Elektronen freisetzt und von einer heftigen Coulombexplosion gefolgt wird. In beiden Läufen äußert sich der resonante Charakter der Wechselwirkung auch in der starken Überhöhung der Dipolsignals und dem Durchgang seiner Phasenverschiebung zum Laserfeld durch  $\varphi = \pi/2$  (hier nicht dargestellt).

Nach dem zweiten Puls ist die Gesamtionisation des Clusters in beiden Fällen sehr ähnlich und die verbleibenden Clusterelektronen sind hochangeregt, wie der Verlauf der kinetischen Elektronenenergie in TeilAbb. 4.2b zeigt. Während der nachfolgenden Expansion wird die thermische Energie der im Clusterpotential gefangenen Elektronen durch Expansionskühlung schnell auf die Rückstoßenergie der Ionen und auf die kinetische Energie thermisch emittierter Elektronen verteilt.

Zusätzliche Informationen über das Elektronensystem liefert die Elektron-Elektron-Stoßfrequenz, die aus den VUU-Simulationen gewonnen werden kann, Teilabb. 4.2e. Eine ausführliche Diskussion dazu findet sich in Abschnitt 4.1.4. Der wesentliche Einfluß der Elektron-Elektron-Stöße auf die hier betrachteten globalen Observablen besteht in der Verkürzung des absorptionsoptimierten Pulsabstandes infolge einer schnelleren Clusterexpansion durch eine verstärkte Energieabsorption während des ersten Pulses. Eine genauere Analyse des zugrundeliegenden Mechanismus und seiner Verzahnung mit nichtresonanten Dissipationskanälen, die von anharmonischen Anteilen des Hintergrundpotentials des Clusters verursacht werden, erfolgt in Abschnitt 4.4.

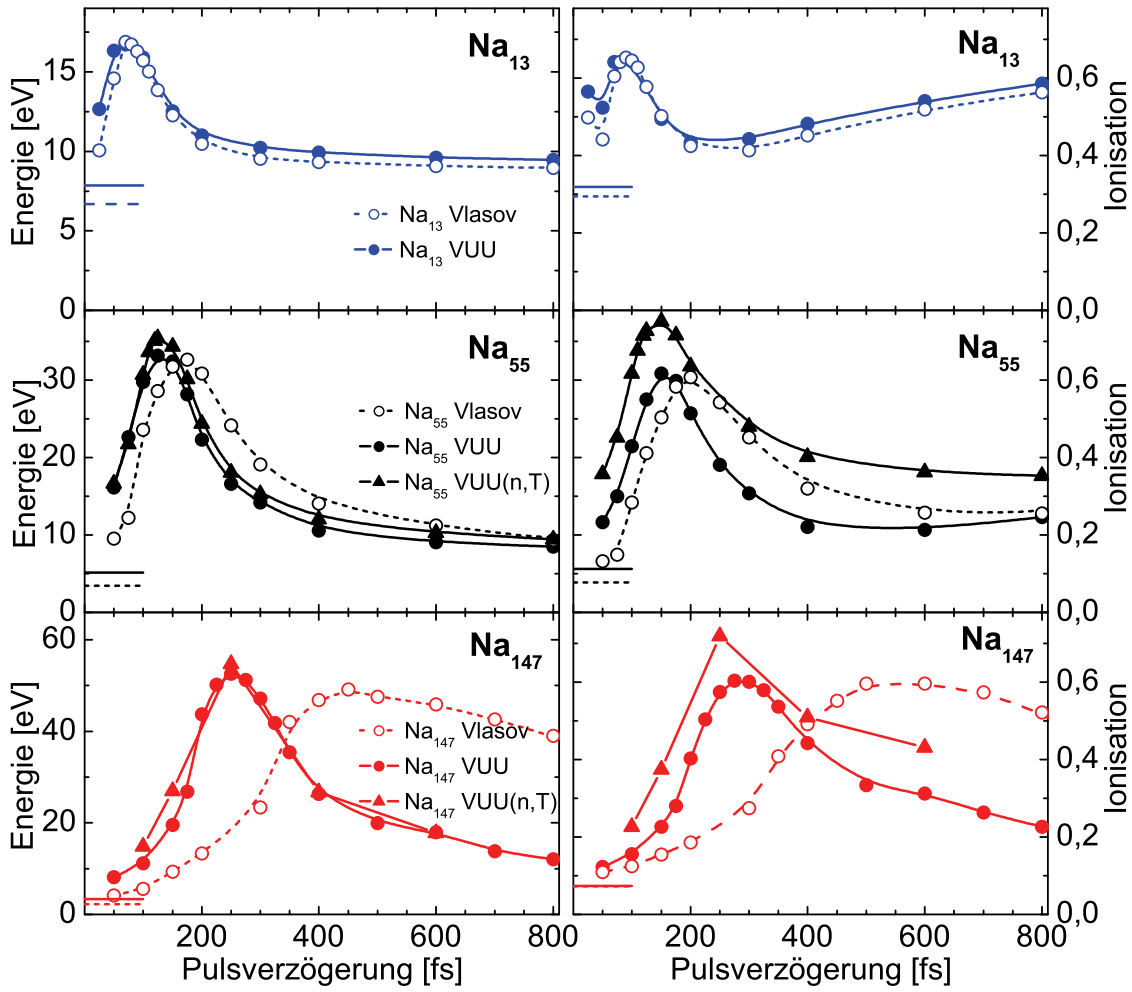


Abbildung 4.3: Absorbierte Energie pro Atom (links) und Ionisation (rechts) als Funktion der Pulsverzögerung für verschiedene Clustergrößen ( $\text{Na}_{13}$ ,  $\text{Na}_{55}$  und  $\text{Na}_{147}$ ). Beide Pulse sind identisch ( $I = 8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau = 25 \text{ fs}$ ). Die Markierungen an der linken Ordinate entsprechen der Anregung nur durch den ersten Puls [83].

### 4.1.3 Größenabhängigkeit

Im nächsten Schritt wird der Einfluß der Elektron-Elektron-Stöße auf die Dynamik als Funktion der Clustergröße untersucht. Dazu wurden Doppelpuls-Simulationen mit systematisch variierten Pulsverzögerungen von  $\Delta t = 50 \dots 800 \text{ fs}$  für die Systeme  $\text{Na}_{13}$ ,  $\text{Na}_{55}$  und  $\text{Na}_{147}$  durchgeführt. Die Laserintensität und Pulslänge sind die gleichen wie in Abb. 4.2. Für die nachfolgende Analyse sind die Gesamtenergieabsorption und die Clusterionisation aus Vlasov- und VUU-Rechnungen als Funktion der Pulsverzögerung in Abb. 4.3 dargestellt.

In allen Fällen rufen resonante kollektive Anregungen bei optimaler Pulsverzögerung eine deutliche Verstärkung der Energieabsorption und der Ionisation hervor. Da die Gesamtabsorption und -ionisation in den Vlasov- und VUU-Läufen nahezu übereinstimmt, kann daraus geschlossen werden, daß der Einfluß der Elektron-Elektron-Stöße auf die Resonanzkopplung gering ist. Jedoch können die Zeitskalen der Dynamik stark betroffen sein. Zwei Tendenzen lassen

sich aus dem Vergleich der optimalen Verzögerungen als Funktion der Clustergröße ableiten: Erstens wächst die nach dem ersten Puls bis zum Erreichen der Resonanz benötigte Zeit mit der Systemgröße an. Dies gilt unabhängig von der Berücksichtigung der EE-Stöße. Die Ursache dafür ist der Aufbau einer stärkeren Raumlading bei den größeren Clustern, die zu einer verringerten relativen Ionisation und Anregung durch den nichtresonanten ersten Puls führt, s. Tab. 4.1.

		Na <sub>13</sub>	Na <sub>55</sub>	Na <sub>147</sub>
$E_{\text{VUU}}/N$	[eV]	7,85	5,14	3,32
$E_{\text{Vla}}/N$	[eV]	6,69	3,43	2,25
$(E_{\text{VUU}} - E_{\text{Vla}})/E_{\text{Vla}}$		17%	50%	48%
$E_{\text{B}}/N$	[eV]	0,52	0,66	0,73

Tabelle 4.1: Absorbierte Energie pro Atom infolge der Wechselwirkung mit dem ersten Puls aus den Vlasov- und VUU-Simulationen in Abb. 4.3 und der verstärkten Absorption durch EE-Stöße. Die semiklassischen Bindungsenergien für den Grundzustand sind in der letzten Zeile angegeben.

Zweitens wächst die Bedeutung der EE-Stöße für die Dynamik mit der Clustergröße, wie das ansteigende Verhältnis der optimalen Verzögerungen aus den Vlasov- und den VUU-Simulationen zeigt. Diese Tendenz kann auf die Konkurrenz zwischen Feldionisation einerseits und Laserheizung der Elektronen andererseits zurückgeführt werden.

Laser-Feldionisation ist der dominierende nichtresonante Anregungsmechanismus für kleine Cluster. Ihre Energieabsorption aus dem ersten Puls wird daher nur schwach von den EE-Stößen beeinflusst, s. Na<sub>13</sub> in der letzten Zeile von Tab. 4.1. Aus diesem Grund weichen die optimalen Verzögerungen der Vlasov- und VUU-Läufe für dieses kleinste der hier betrachteten Systeme kaum voneinander ab, vgl. auch die obere Teilabb. 4.3. Bei größeren Clustern wird die Absorption wirksamer durch EE-Stöße unterstützt, da hier die Wechselwirkung mit dem ersten Puls durch Laserheizung dominiert wird. Das schlägt sich, verglichen mit Na<sub>13</sub>, in einer höheren Absorptionsverstärkung unter Berücksichtigung der EE-Stöße bei Na<sub>55</sub> und Na<sub>147</sub> nieder, vgl. die dritte Zeile von Tab. 4.1. Hinzu kommt, daß die Überschußenergie aus der Absorption gegenüber der Zerstörungsschwelle der Cluster mit der Clustergröße sinkt. Damit wird die Dynamik empfindlicher gegenüber zusätzlichen Beiträgen von EE-Stößen zur Absorption. Insgesamt resultiert ein steigender Einfluß der EE-Stöße auf die Dynamik, d. h. auf die optimalen Pulsverzögerungen, mit wachsender Clustergröße [83].

#### 4.1.4 Dichte- und temperaturabhängige VUU-Dynamik

Jede Realisierung eines VUU-Modells erfordert eine vernünftige Näherung der kurzreichweitigen Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Praktisch führt dies auf die Frage nach der Auswahl der Streuquerschnitte für die Elektron-Elektron-Stöße. In den bisher publizierten Arbeiten zur VUU-Dynamik von angeregten Clustern wurden dazu Näherungen verschiedener Güte getroffen. Die einfachste Variante ist durch ein Harte-Kugel-Modell mit festem totalen Querschnitt

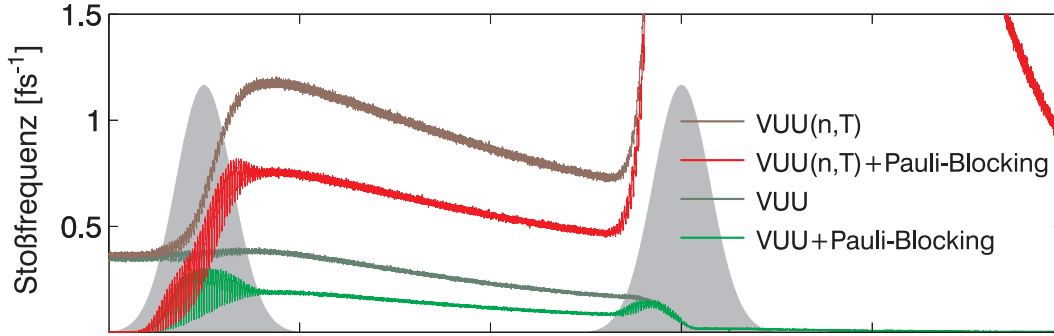


Abbildung 4.4: Elektron-Elektron-Stoßfrequenz aus VUU-Simulationen mit und ohne Berücksichtigung der dichte- und temperaturabhängigen Elektron-Elektron-Streuquerschnitte.

und isotropem differentiellen Querschnitt gegeben [70, 71, 77, 84, 85]. In [74] werden die vollen geschwindigkeits- und winkelabhängigen Streuquerschnitte für ein festes, statisch abgeschirmtes Wechselwirkungspotential verwendet. Die für das Wechselwirkungspotential charakteristische Abschirmlänge wurde dort durch Anpassung an eine Grundzustandssimulation ermittelt. Der Ansatz der vorliegenden Arbeit geht insofern darüber hinaus, als daß das Wechselwirkungspotential (d. h. die Abschirmlänge des statisch abgeschirmten Potentials) aus den lokalen Plasmeeigenschaften unter Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts bestimmt wird. Das wirft die Frage auf, welche zusätzlichen Effekte aus dieser erweiterten Beschreibung ( $VUU(n,T)$ ) gegenüber dem bisher verfolgten Ansatz konstanter Abschirmung (hier nur als VUU-Schema bezeichnet) resultieren.

Dabei stand bei den hier diskutierten Simulationen die Betrachtung des Einflusses der EE-Stöße auf die globalen Observablen Systemenergie und Ionisation im Vordergrund. Aus den erhaltenen Ergebnissen für die Systeme  $Na_{55}$  und  $Na_{147}$  geht hervor, daß der Einfluß des erweiterten Schemas auf die Energieabsorption sowohl für resonante als auch nichtresonante Anregung marginal ist, s. Abb. 4.3. Während jedoch mit dem klassischen VUU-Schema nur bei nichtresonanter Anregung ein spürbarer Beitrag der EE-Stöße zur thermischen Ionisation sichtbar wird, führt das erweiterte VUU-Schema in beiden Regimen zu Erhöhung der Ionisation um fast 30%, s. Abb. 4.1d und Abb. 4.3.

Im Gegensatz zu den eher geringen bis moderaten Einflüssen des erweiterten VUU-Schemas auf die genannten Observablen steht der steile Anstieg der Stoßfrequenz bei resonanter Anregung, Abb. 4.1e und Abb. 4.2e. Im konventionellen VUU-Schema zeigt die Stoßfrequenz ein gegenläufiges Verhalten: Sie sinkt nach Abklingen des resonant anregenden Pulses auf nahezu Null ab. Beide Trends sollen anhand der Zeitabhängigkeit der Stoßfrequenz aus dem optimalen  $Na_{147}$ -Doppelpulsszenario in einem Ausschnitt von Abb. 4.2 näher untersucht werden. Zu Beginn der Simulation weisen beide VUU-Schemata die gleiche kinematischen Stoßfrequenz auf, s. Abb. 4.4. Sie entspricht der Thomas-Fermi-Abschirmung mit  $r_0 = 0,68 \text{ \AA}$ . Der Wert der Stoßfrequenz kann mit Hilfe einer einfachen Abschätzung der mittleren freien Weglänge  $\lambda$ , s. (3.42), überprüft werden: Die mittlere Geschwindigkeit ist durch  $\bar{v} = \lambda/\tau$  gegeben, wobei  $\tau$  die



mittlere Flugzeit zwischen zwei Stößen sei. Dann gilt für die Stoßfrequenz  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \sigma \bar{v} n_e. \quad (4.4)$$

Mit einer mittleren Geschwindigkeit der Elektronen im Grundzustand von  $\bar{v} = \sqrt{3/5} v_F = 6,6 \times 10^5$  m/s (aus der Fermienergie oder direkt aus der kinetischen Energie pro Elektron in der Simulation), dem zugehörigen totalen Streuquerschnitt  $\sigma = 3,2 \text{ \AA}^2$  und der Grundzustandselektronendichte von  $n_e = 2,53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich eine Stoßfrequenz von  $\nu_0 = 0,32 \text{ fs}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem Resultat aus der Simulation in Abb. 4.4 überein. Da sich das System zunächst im Grundzustand mit  $T = 0 \text{ K}$  befindet, ist es vollständig entartet und EE-Stöße sind unterdrückt. Mit beginnender Heizung durch den ersten nichtresonant anregenden Puls sinkt die Effektivität des Pauli-Blockings und die reale Stoßfrequenz erreicht 50% - 70% der kinematisch möglichen. Alle vier Kurven zeigen aufgrund der schwachen Expansionskühlung des Clusters zwischen den Pulsen einen leichten Abfall. Durch Resonanzheizung bereits während der steigenden Flanke des zweiten Pulses wird die Entartung praktisch vollständig aufgehoben. Die Ursache dafür ist die Öffnung des Phasenraums und seine anschließend schwache Besetzung.

Bis hier verhalten sich die beiden VUU-Schemata prinzipiell ähnlich. Es fällt jedoch auf, daß die Stoßfrequenz im VUU(n,T)-Schema trotz der nur geringfügig geringeren Dichte und annähernd gleicher kinetischer Elektronenenergie im Vergleich zum VUU-Schema wesentlich höher ist. Mit Erreichen des Maximums des zweiten Pulses nimmt die Stoßfrequenz im VUU(n,T)-Schema sehr stark zu, während die VUU-Stoßfrequenz nahezu verschwindet. Die Auswertung der Plasmaparameter Dichte, thermische Geschwindigkeit, Abschirmlänge und des Streuquerschnitts aus der Simulation im Maximum des zweiten Pulses bei  $t = 300 \text{ fs}$  sowie die Abschätzung der entsprechenden Stoßfrequenz durch (4.4) führt auf die in Tab. 4.2 angegebenen Werte.

	$n_e [\text{cm}^{-3}]$	$\bar{v} [\text{ms}^{-1}]$	$r_0 [\text{\AA}]$	$\sigma [\text{\AA}^2]$	$\nu [\text{fs}^{-1}]$
VUU	$5,8 \times 10^{21}$	$2,5 \times 10^6$	0,68	1,1	0,16
VUU(n,T)	$4,9 \times 10^{21}$	$2,6 \times 10^6$	3,9	85	11

Tabelle 4.2: Plasmaparameter und zugehörige Stoßfrequenz während des Pulsmaximums bei resonanter Anregung von  $\text{Na}_{147}$  im Standard-VUU- und dichte-/temperaturabhängigen VUU-Schema (VUU(n,T)). Die EE-Stoßfrequenz  $\nu$  wurde mit (4.4) abgeschätzt.

Damit ergibt sich ein Verhältnis von  $r_0^{\text{VUU(n,T)}}/r_0^{\text{VUU}} \approx 6$ , während das Verhältnis der entsprechenden Querschnitte und der Stoßfrequenzen jeweils etwa 100 annimmt. Die Ursache für dieses Ergebnis ist die Abhängigkeit der Streuquerschnitte von sowohl Relativgeschwindigkeit als auch Abschirmlänge, s. Abb. 3.4. Mit wachsender Relativgeschwindigkeit verringert sich bei fester Abschirmlänge der Streuquerschnitt. Bei fester Relativgeschwindigkeit führen steigende Abschirmlängen zu großen Streuquerschnitten. Da letztere Abhängigkeit viel stärker ist, konkurriert im stark geheizten Clusterplasma eine verringerte Abschirmung mit Erfolg gegen die wachsende thermische Geschwindigkeit – die Konsequenz ist ein stark ansteigender

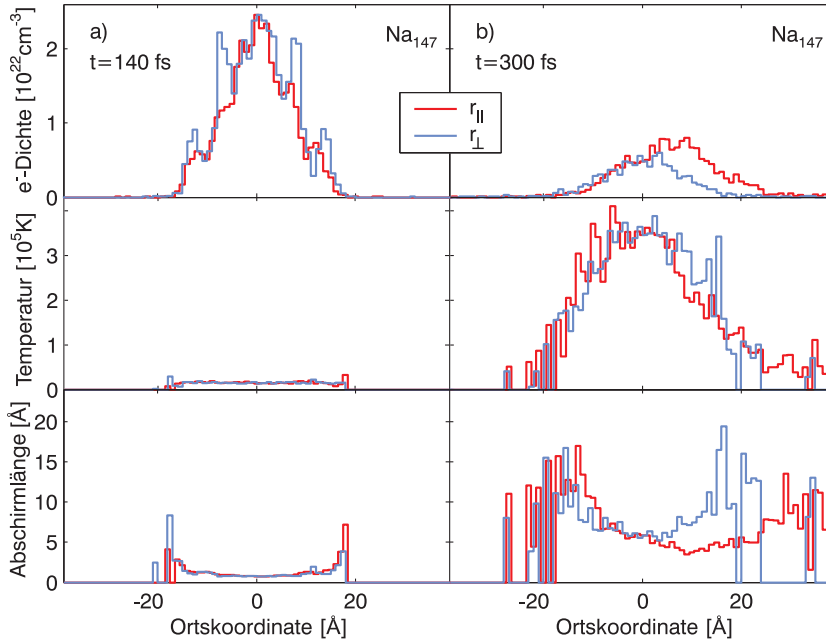


Abbildung 4.5: Räumliche Schnitte durch die Elektronendichte  $n_e$  sowie die Verteilungen von Temperatur  $T$  und Abschirmlänge  $r_0$  parallel  $r_{||}$  und senkrecht  $r_{\perp}$  zur Laserpolarisation bei absorptionsoptimaler Doppelpulsanregung von Na<sub>147</sub>. Zustand vor Eintreffen a) und im Maximum b) des zweiten Pulses.

Streuquerschnitt für das VUU(n,T)-Schema. Bei dem Standard-VUU-Schema ist dies wegen der konstanten Abschirmung nicht möglich, und die verbleibende Abhängigkeit von der thermischen Geschwindigkeit führt zur kleineren Querschnitten. In dem hier betrachteten Zustand sind Stoßfrequenzen und Streuquerschnitte proportional zueinander, so daß sich eine Änderung der Querschnitte unmittelbar in den Stoßfrequenzen niederschlägt.

Die Stoßfrequenz oszilliert während der Einstrahlung des ersten Pulses mit der doppelten Frequenz des Dipolsignals (zwischen  $t = 25 \dots 75$  fs). Dabei treten jeweils Peaks in der Stoßfrequenz auf, wenn das Dipolsignal maximal und damit das Elektronensystem am stärksten ausgelenkt ist. Offenbar können zu diesen Zeitpunkten EE-Stöße durch die kollektive Bewegung des Elektronensystems besonders effektiv beeinflusst werden. Die Ursache ist die Bewegung der Elektronen im Einflußbereich von Randanharmonizitäten des Hintergrundpotentials. Sie bewirken eine Kopplung von Schwerpunktsbewegung und Relativbewegung der Elektronen und führen schließlich zur Erhöhung der EE-Stoßfrequenz. Eine detaillierte Analyse dieses Zusammenhangs erfolgt in Abschnitt 4.4.

Einen Einblick in die Ortsabhängigkeit der Plasmaeigenschaften innerhalb des VUU(n,T)-Schemas gewähren Schnitte durch Dichte und kinetische Energie der Elektronen sowie der resultierenden Abschirmängen, siehe Abb. 4.5. Die örtlichen Verteilungen sind für das gerade betrachtete Na<sub>147</sub>-Szenario vor dem Eintreffen ( $t = 140$  fs) und im Maximum ( $t = 300$  fs) des zweiten Pulses parallel zur Laserpolarisation und senkrecht dazu dargestellt. Deutlich wird, wie sich während der Aufheizung die Abschirmung global verringert und am Rand des Clusters besonders große Abschirmängen (entsprechend geringer Abschirmung) auftreten. Jedoch ist der Einfluß des Randes klein, da die Teilchendichte hier gering ist. Die Verschiebung der

Dichte parallel zum Feld, siehe Abb. 4.5b, wird durch die momentane Auslenkung der Schwerpunktsbewegung verursacht. Weiterhin zeigt sich in Abb. 4.5b, daß die gewählte Ortsauflösung zur Auswertung der lokalen Dichte und Temperatur ausreicht. Die relativ geringen Gradienten von Zelle zu Zelle werden nur im Bereich geringer (irrelevanter) Dichten von statistischen Schwankungen überlagert. Damit läßt sich festhalten, daß der starke Anstieg der Stoßfrequenz im erweiterten VUU( $n, T$ )-Schema bei resonanter Laseranregung vor allem in der schnellen und nahezu vollständigen Thermalisierung der im elektronischen System deponierten Anregungsenergie resultiert. Dies äußert sich auch in einem zusätzlichen thermischen Beitrag zur Ionisation. Eine gegenüber dem Vlasov-Schema verringerte Ionisation bei relativ schwacher Anregung ( $I = 6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau = 33 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 411 \text{ nm}$ ) nahe der Resonanz, wie Giglio sie in VUU-Rechnungen findet [23], konnte hier nicht bestätigt werden. Die anderen hier betrachteten Observablen sind durch das erweiterte Schema kaum betroffen.

#### 4.1.5 Zeitliche Entwicklung des Cluster-Nanoplasmas

Eine alternativen Zugang zu der bisher diskutierten Clusterdynamik bietet die in der Plasmaphysik übliche Darstellung des Nanoplasmas in der Dichte-Temperatur-Ebene. Diese Betrachtungsweise erlaubt beispielsweise eine einfache Klassifizierung des betrachteten Systemzustands bezüglich der Kopplungsstärke zwischen den Teilchen, die üblicherweise als Maß der Nichtidealität herangezogen wird. Für die vorliegende Untersuchung ist allerdings der sogenannte Entartungsparameter von größerem Interesse, da dieser als Indikator für die Relevanz quantenstatistischer Effekte wie Pauli-Blocking geeignet ist. Die dazu erforderlichen charakteristischen Werte von Dichte und Temperatur des Clusternanoplasmas werden hier durch die folgenden Mittelwerte definiert. Die globale Temperatur des Elektronensystems wurde durch Integration über die mit der lokalen Dichte  $n_e(\mathbf{r})$  gewichteten lokalen Temperatur  $T(\mathbf{r})$  bestimmt:

$$\bar{T} = \frac{1}{N_a} \int d\mathbf{r}^3 n_e(\mathbf{r}) T(\mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet  $N_a$  die Zahl der aktiven Elektronen, die das Simulationsvolumen nicht verlassen haben. Die lokalen Elektronentemperaturen wurden unter Annahme lokalen Gleichgewichts ermittelt, s. Abschnitt 3.3.3. Zur Bestimmung der mittleren Dichte  $n = N_a/R$  wurde der Rms-Radius

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N_I} \sum_i^{N_I} R_i^2} \quad (4.6)$$

der Ionen als Bezugsradius gewählt. Das ist sinnvoller, als den Rms-Radius der Elektronen zu verwenden, da zum einen das Ionengerüst den Potentialtopf definiert, in dem die aktiven Elektronen lokalisiert sind. Zum anderen würden bereits im Kontinuum befindliche Elektronen in größerem Abstand zum Schwerpunkt wegen der  $r^2$ -Abhängigkeit den Rms-Radius überproportional beeinflussen. Zu beachten ist außerdem, daß für den Radius  $R$  eines homogenen Systems

$R = \sqrt{5/3}R_{\text{rms}}$  gilt. Somit wird für die mittlere Dichte die Festlegung

$$\bar{n}_e = \left(\frac{3}{5}\right)^{3/2} \frac{3N_a}{4\pi R_{\text{rms}}^3} \quad (4.7)$$

getroffen. Mit diesen Definitionen kann die Entwicklung des Clusterplasmas als zeitabhängiger Pfad in der  $n$ - $T$ -Ebene verfolgt werden. So zeigt Abb. 4.6 die VUU( $n,T$ )-Doppelpulssimulation von Na<sub>55</sub> mit der optimalen Pulsverzögerung  $\Delta t = 150$  fs für maximale Absorption aus dem vorstehenden Abschnitt (Abb. 4.3 - Na<sub>55</sub>). Um die Plasmaeigenschaften besser beurteilen zu können, wurden Linien konstanten Entartungsparameters

$$\theta = \frac{k_B T}{\epsilon_F} = \frac{2m_e k_B T}{\hbar^2} (3\pi^2 n_e)^{-2/3} \quad (4.8)$$

in die Abbildung eingetragen. Der Entartungsparameter  $\theta$  charakterisiert als Verhältnis von thermischer Energie zur Fermienergie den Grad der Quantennatur eines Fermi-Systems. Somit entsprechen sehr kleine  $\theta$ -Werte (Abb. 4.6 links oben) einem stark entartete Fermigas. Der erste Abschnitt des Pfades ist durch eine schnelle, aber relativ schwache Aufheizung des

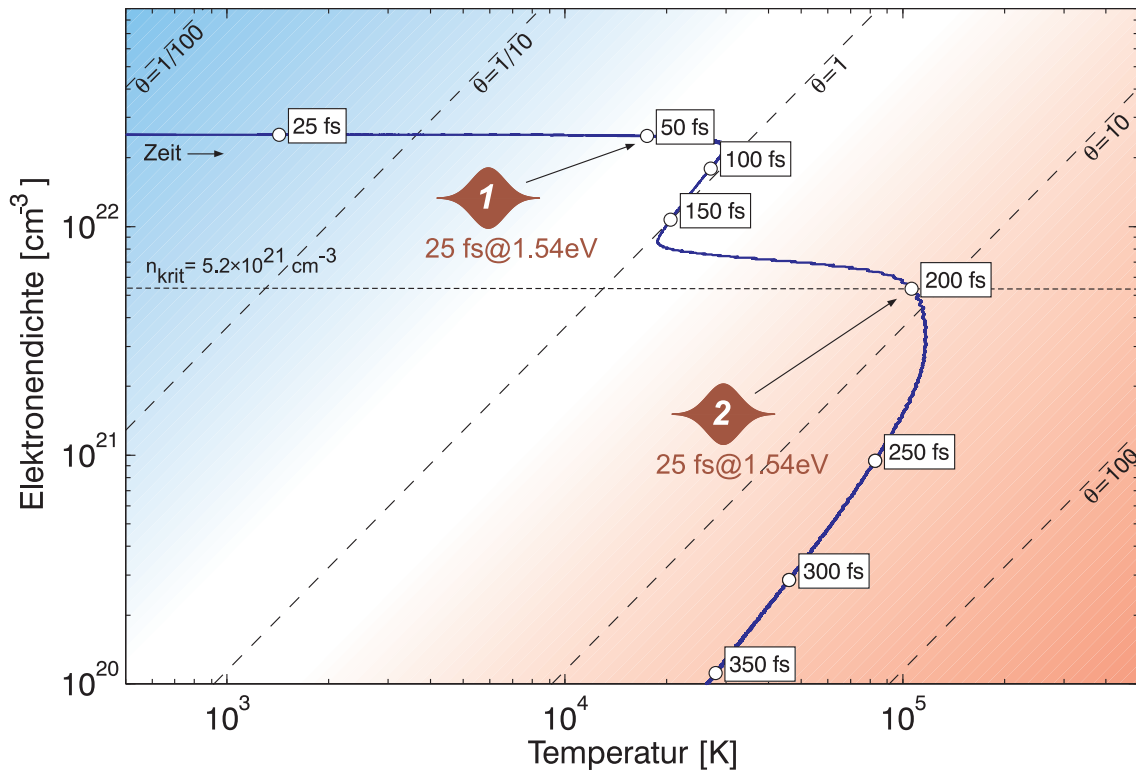


Abbildung 4.6: Zeitentwicklung von Na<sub>55</sub> in der  $n$ - $T$ -Ebene bei Doppelpulsanregung mit identischen Pulsen ( $I_0 = 8 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 25$  fs,  $\lambda = 800$  nm). Der zweite Puls trifft mit einer Verzögerung von  $\Delta t = 150$  fs ein, so daß durch Resonanzabsorption ein hoher Energiebetrag im Cluster deponiert wird, der zur anschließenden starken Aufheizung führt. Blau und rot hinterlegt sind die Gebiete starker bzw. schwacher Entartung des Elektronensystems.

Clusters durch den ersten, nichtresonant anregenden Laserpuls gekennzeichnet. Das Pulsmaximum wird bei  $t = 50$  fs erreicht, nach  $t = 100$  fs ist der Puls vollständig abgeklungen. Die Dichte bleibt in dieser Phase nahezu konstant. Die deponierte Energie reicht jedoch aus, um die Expansion des Clusters zu initiieren. Während dieser Ausdehnungsphase folgt der steigenden Flanke des zweiten Pulses eine wiederum rasche Aufheizung. Nach etwa  $t = 200$  fs wird die kritische Hintergrunddichte für Resonanzabsorption von  $n_0 = 5,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  erreicht. Dies fällt zeitlich mit dem Maximum des zweiten Pulses zusammen. Während der Resonanzabsorption nimmt die Temperatur um etwa  $\Delta T = 10^5$  K innerhalb von 50 fs zu. Daran schließt sich eine im Vergleich zur ersten Phase schnellere adiabatische Expansion an, bis der Gültigkeitsbereich des VUU-Ansatzes bezüglich der Dichte verlassen wird. Bereits kurz nach dem Einsetzen des zweiten Pulses übersteigt  $\theta$  dauerhaft den Wert eins. Das ist ein Hinweis darauf, daß ab hier die Elektronen in guter Näherung als klassische Teilchen betrachtet werden können. Diese Tatsache unterstreicht, dass für eine konsistente Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein Modell erforderlich ist, welches den gesamten Bereich vom voll entarteten bis hin zum klassischen Regime abdeckt. Durch Variation der Pulsverzögerung lassen sich darüber hinaus auf der Subpikosekunden-Zeitskala gezielt Nanoplasmen mit definierten Eigenschaften erzeugen, wie exemplarisch in Abb. 4.7 gezeigt.

In diesem Beispiel kann mit der adiabatischen Expansion nach dem ersten Puls durch Variation

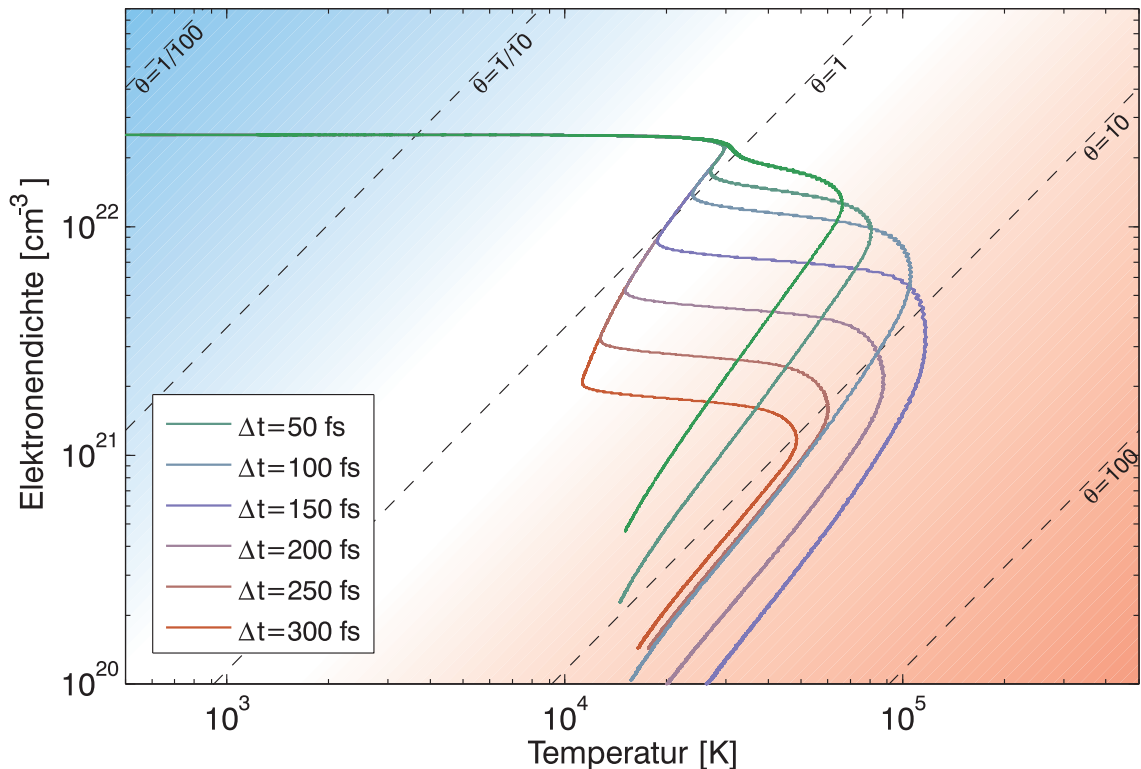


Abbildung 4.7: Zeitabhängige Pfade von  $\text{Na}_{55}$  in der  $n$ - $T$ -Ebene für verschiedene Pulsverzögerungen. Die Variation der Verzögerung erlaubt es, bestimmte Zustände in der  $n$ - $T$ -Ebene anzusteuern.

der Pulsverzögerung von  $\Delta t = 50 \dots 300$  fs eine ganze Größenordnung der Dichte abgerastert werden. Mit der Fluenz<sup>4</sup> des zweiten Pulses wird die durch Laserheizung erreichbare Temperatur für die ausgewählte Dichte bestimmt. Somit ließen sich durch die Einstellung von Pulsfluenz und Pulsverzögerung weite Bereiche der  $n$ - $T$ -Ebene ansteuern. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, daß wegen der inhomogenen Expansion der Cluster die reale Dichteverteilung sehr breit werden kann.

In jedem Fall zeigt die Analyse, dass die Entartung infolge der Laseranregung bisweilen drastisch reduziert wird und sehr große Temperatur- und Dichtebereiche überstrichen werden. Diese Tatsachen unterstreichen die Notwendigkeit, solche Effekte auch innerhalb der Behandlung der Stöße zu berücksichtigen. Daneben ergeben sich aus der mit solchen Szenarien realisierbaren Steuerbarkeit der Plasmaparameter unter Umständen Möglichkeiten zur Entwicklung und Anwendung von plasmadiagnostischen Methoden auf sehr kleine finite Systeme.

## 4.2 Korrektur der Streuquerschnitte

Nach Abschluß der in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen zeigte sich, daß die Anwendung der Streuquerschnitte aus 2.3.3 in der Simulation einer näheren Betrachtung bedarf. Die dort definierten differentiellen Querschnitte für die Streuung identischer Teilchen geben die Wahrscheinlichkeit an, nach einem Stoß *irgendein* Teilchen in einem bestimmten Raumwinkelement  $d\Omega$  vorzufinden. Wenn also in jedem Raumwinkelement ein Detektor angebracht wäre, würden nach jedem Stoß immer zwei Teilchen gemessen werden. In der stochastischen Auswertung des VUU-Stoßterms hingegen wird der in einer Phasenraumzelle auftretende Verlust, d.h. die Ablenkung  $\theta$  eines einfallenden Teilchens durch ein anderes „Target“-Teilchen betrachtet. Letzteres erhält nach dem Stoß explizit einen neuen Impuls mit der Richtung  $\pi - \theta$ . Beide Teilchen sind selbstverständlich in der Simulation unterscheidbar, es muß nur dafür gesorgt werden, daß ihre Statistik der ununterscheidbarer Teilchen genügt. Das hat zur Konsequenz, daß zukünftig für eine korrekte Behandlung der Elektron-Elektron-Stöße in der VUU-Simulation anstatt der Streuquerschnitte  $d\sigma/d\Omega$  effektive Querschnitte  $d\sigma/d\Omega_{\text{eff}} = 1/2 d\sigma/d\Omega$  Anwendung finden sollten, da sonst eine Doppelzählung vorliegt [54, 86].

Der Einfluß derartig korrigierter Streuquerschnitte auf die Clusterdynamik wurde in einer vorläufigen Studie mit dem Doppelpuls-Szenario aus Abschnitt 4.1.3 untersucht. Die Resultate für die Energieabsorption und Ionisation von Na<sub>55</sub> als Funktion der Pulsverzögerung sind in Abb. 4.8 dargestellt. Insgesamt bewirken die korrigierten Querschnitte eine Verringerung der vom VUU( $n, T$ )-Schema vorhergesagten Effekte gegenüber dem konventionellen VUU-Ansatz. Die getroffene Aussage bezüglich der zusätzlichen Verstärkung der Ionisation bleibt damit erhalten, auch die Zeitskalen für maximale Absorption und Ionisation ändern sich nicht nennenswert.

---

<sup>4</sup>Anzahl der Photonen pro Fläche

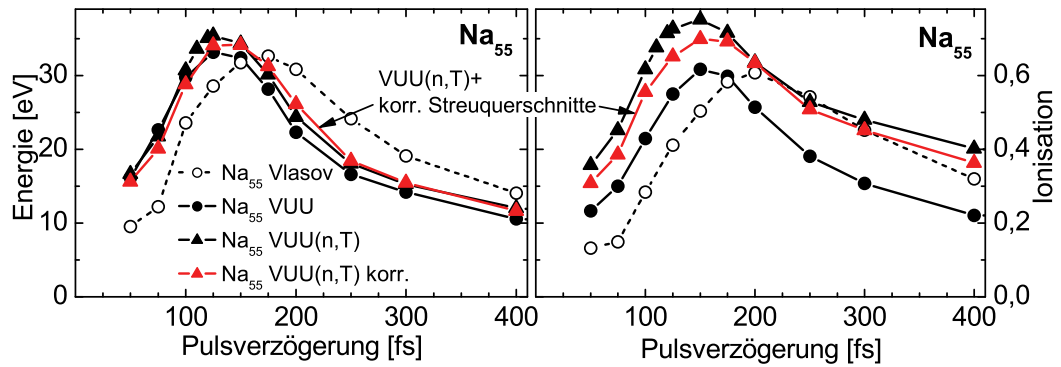


Abbildung 4.8: Einfluß der korrigierten EE-Streuquerschnitte (rot) auf die absorbierte Energie pro Atom (links) und die Ionisation (rechts) für die Doppelpulsanregung von  $\text{Na}_{55}$  aus Abschnitt 4.1.3.

## 4.3 Optische Eigenschaften von Metallclustern

### 4.3.1 Optische Response und Dämpfung

Aus den Ergebnissen der vorstehenden Abschnitte ist deutlich geworden, daß auch durch nicht-resonante Laseranregung beträchtliche Energiebeträge in Metallclustern deponiert werden können. Dissipation bewirkt ein schnelleres Abklingen von optischen Anregungen, d. h. eine stärkere Dämpfung einzelner Moden. Dies äußert sich in einer Verbreiterung der Peaks in den optischen Absorptionsspektren. So gibt die Untersuchung der spektralen Breite der charakteristischen Cluster-Plasmonresonanz bei gezieltem künstlichen Abschalten einzelner Dissipationskanäle Aufschluß über die beteiligten Dissipationsmechanismen. Die nötigen Informationen können mit Hilfe semiklassischer Simulationen aus den optischen Absorptionsspektren der Cluster als Funktion der Anregungsstärke gewonnen werden. Wenn die Anregung mit einem impulsartigen Feld  $E_x(t) = E_0\delta(t)$  erfolgt, enthält das Feld alle Frequenzen mit dem gleichem spektralen Gewicht  $E_0$ . Innerhalb des linearen Regimes gestattet eine solche Anregung die vollständige Bestimmung der optischen Eigenschaften, da alle Moden des Systems proportional zu ihrer Oszillatorstärke angeregt werden. Dieses Verfahren ist als Echtzeitmethode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von finiten Systemen bekannt [87, 88]. Die Fouriertransformierte des aufgezeichneten Dipolsignals  $d_x(t)$  ergibt dann die komplexe dynamische Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega)$  aus

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{E_0} \int_0^\infty d_x(t) e^{i\omega t} dt. \quad (4.9)$$

Bei hinreichend kleinen Anregungen ist  $\alpha(\omega)$  unabhängig von  $E_0$  und enthält die volle Information über die optischen Eigenschaften des Systems in linearer Response. Bei stärkeren Anregungen im semilinearen Regime geht diese in eine effektive dynamische Polarisierbarkeit  $\alpha^{\text{eff}}(\omega)$  über. Bei gegebener dynamischer Polarisierbarkeit  $\alpha^{\text{eff}}(\omega)$  ergibt sich der spektrale Absorptions-

querschnitt als

$$\sigma_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\omega}{c\epsilon_0} a_2^{\text{eff}}(\omega), \quad (4.10)$$

wobei  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit und  $\epsilon_0$  die dielektrische Konstante sind. Beispielhaft sind in Abb. 4.9 Ergebnisse für zwei  $\text{Na}_{55}$ -Modelle im Grundzustand bei einer Anregungsenergie von  $E^* = e^2 E_0^2 / 2m_e = 0,25$  eV/Elektron dargestellt. Dabei wird deutlich, daß das Dipolsignal eines Clusters mit Ionenbeiträgen gegenüber einem Jelliumcluster durch die dämpfende Wirkung der Ionen im Zeitbereich viel schneller abfällt, Abb. 4.9a.

Die spektrale Halbwertsbreite der Oberflächenplasmon-Mode  $\Delta b$  wird aus dem Breitenparameter  $\gamma = \frac{1}{2}\Delta b$  einer angepaßten Lorentzfunktion ermittelt:

$$\sigma_L = \frac{\gamma}{(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)^2 + \gamma^2} \quad (4.11)$$

Die Lebensdauer des Oberflächenplasmons ist durch  $\tau = \hbar/\gamma$  gegeben. Aus der Breite  $\gamma$  bzw. der inversen Lebensdauer  $\tau = \hbar/\gamma$  des Plasmonpeaks kann die Dissipationsstärke ermittelt werden.

Erwartungsgemäß drückt sich die stärkere Dämpfung des Modells mit Ionengerüst in einer größeren spektrale Breite  $\Delta b_1$  aus, verglichen mit einer Breite  $\Delta b_2$  des Jelliummodells, Abb. 4.9b. Die spektrale Lage des Jelliumplasmons ist etwas blauverschoben. Ursache dafür könnte ein effektiv kleinerer Spillout durch die fehlende Ionenstruktur sein. Die spektrale Position des Plasmonpeaks für das Modell mit Ionengerüst stimmt mit  $\hbar\omega_0 = 2,8$  eV hingegen sehr gut mit

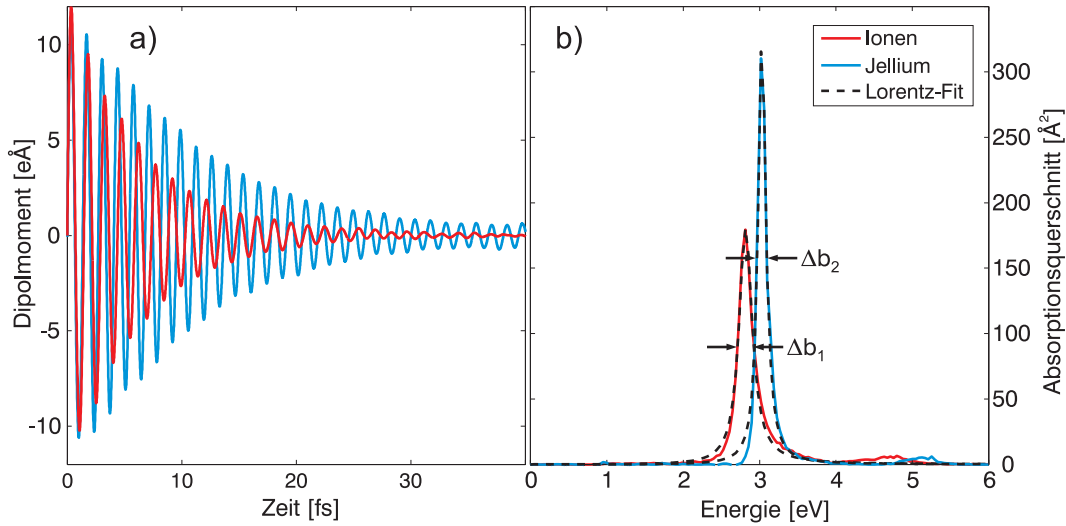


Abbildung 4.9: Optische Response von  $\text{Na}_{55}$  mit Ionengerüst und  $\text{Na}_{55}$ -Jellium im Grundzustand aus einer Vlasov-Simulation nach Anregung mit einer impulsartigen Kraft. Die Anregungsenergie beträgt 0,25 eV/Elektron. Das Dipolsignal des Systems mit Ionen (blau) fällt durch die stärkere Dämpfung schneller ab als das des Jelliumsystems (rot), a). Die aus dem Dipolmoment berechneten spektralen Absorptionsquerschnitte wurden mit Lorentz-Funktionen gefittet b). Die größere spektrale Breite des Plasmons im Ionensystem  $\Delta b_1$ , verglichen mit dem Jelliumsystem  $\Delta b_2$ , ist Folge der stärkeren Dämpfung der Oszillation durch die Ionen.



experimentellen Daten überein [89].

Die vorgestellte Analysemethode wird in Abschnitt 4.4.2 angewendet, um Dämpfungsmechanismen, die durch anharmonische Anteile des Clusterhintergrundes bedingt werden, zu untersuchen.

### 4.3.2 Expansionsbedingte Rotverschiebung des Oberflächenplasmons

Im folgenden wird demonstriert, wie die Echtzeitmethode auch dazu genutzt werden kann, um die zeitabhängige optische Response eines expandierenden Clustersystems abzubilden. Grundlage dazu bildet eine Simulation der relativ schwachen nichtresonanten Laseranregung von  $\text{Na}_{55}$ . Der verwendete Laserpuls ist identisch mit dem aus Abschnitt 4.1 ( $I = 8 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 25 \text{ fs}$  und  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Dazu wurde der Simulationslauf bis zu einer Modellzeit von  $t = 500 \text{ fs}$  durchgeführt und in Intervallen von  $\Delta t = 40 \text{ fs}$  Schnappschüsse vom vollständigen Ionen- und Elektronensystem des expandierenden  $\text{Na}_{55}$ -Clusters aufgezeichnet. Anschließend wurde mit jeder dieser Ausgangskonfiguration eine Kick-Simulation mit einer Anregungsenergie von  $E^* = 28 \text{ meV/Elektron}$  durchgeführt. Dabei wurde das Ionensystem innerhalb der Kick-Rechnung festgehalten, um die Systemantwort nicht zu verfälschen. Die anschließende Auswertung ergibt die in Abb. 4.10 gezeigte optische Response als Funktion der Energie und der Zeit. Das erste dargestellte Spektrum wurde bei  $t = 100 \text{ fs}$  aufgenommen, das Laserfeld ist ab dieser Zeit nicht mehr aktiv (das Pulsmaximum wird bei  $t = 50 \text{ fs}$  erreicht). Zwei Effekte sind deutlich zu erkennen: Zum einen verschiebt sich der Plasmon-Peak von einer Energie  $\hbar\omega_0 = 2,6 \text{ eV}$  aufgrund des expandierenden Ionenhintergrundes hin zu niedrigeren Energien und verbreitert sich. Letzteres wird durch die schalenweise, inhomogene Expansion des Ionenhintergrundes verursacht.

Zum anderen entwickelt sich mit zunehmender Zeit ein breites Maximum im Absorptionsquerschnitt, dessen Position bei etwa  $\hbar\omega = 2,6 \text{ eV}$  liegt und unabhängig von der Expansion des Clusters ist. Verantwortlich dafür sind Elektronen, die aufgrund der nur schwachen Laseranregung in den durch die Expansion vertieften lokalen Potentialminima der Ionen relokalisieren. Dort bilden sie einen atomaren Beitrag zur Polarisierbarkeit des Gesamtsystems. Diese Interpretation wird unterstützt durch den in Abb. 4.11 gezeigten Vergleich der optischen Response des Na-Atoms und des stark expandierten  $\text{Na}_{55}$ -Clusters. Das isolierte Atom wurde dabei mit dem Na-Pseudopotential und einem Elektron modelliert und sein spektraler Absorptionsquerschnitt mit der Echtzeitmethode ermittelt. Der vom semiklassischen Modell vorhergesagte optische Übergang stimmt gut mit der Lage des breiten atomaren Peaks des  $\text{Na}_{55}$ -Clusters überein. Hingegen ist er keine besonders gute Näherung des  $3s$ - $3p$ -Übergangs des realen Na-Atoms, da das hier verwendete Pseudopotential nicht dafür optimiert wurde.

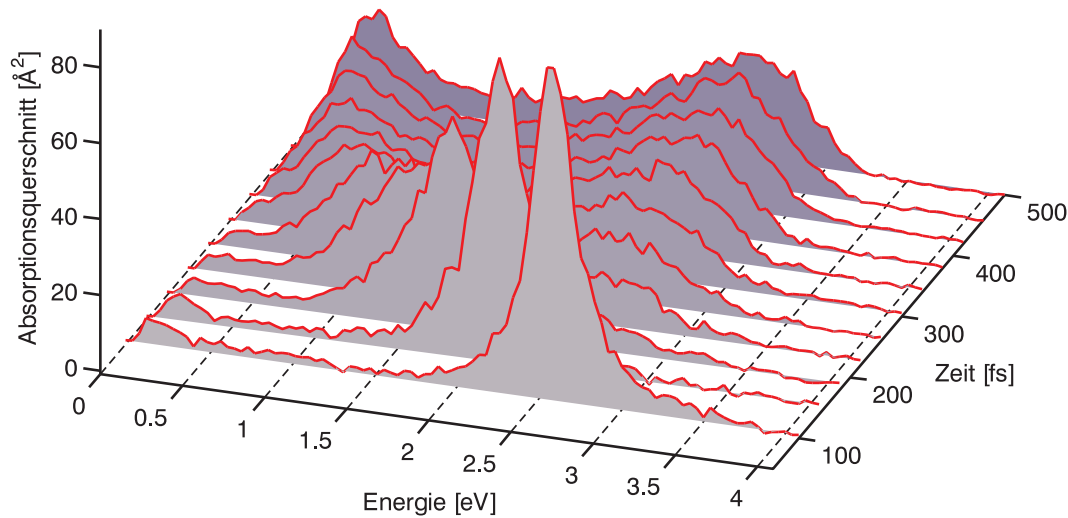


Abbildung 4.10: Zeitliche Entwicklung des spektralen optischen Absorptionsquerschnitts eines expandierenden  $\text{Na}_{55}$ -Clusters nach Wechselwirkung mit einem fs-Laserpuls ( $I = 8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau = 25 \text{ fs}$ ,  $E_{\text{Photon}} = 1,54 \text{ eV}$ ). Das Maximum des Pulses ist bei  $t = 50 \text{ fs}$  erreicht, er endet bei  $t = 100 \text{ fs}$ . Die Rotverschiebung des Plasmon-Peaks wird durch die mit der Zeit abnehmende Ionendichte verursacht. Der anwachsende breite Peak bei  $E \approx 2,7 \text{ eV}$  ist auf rekombinierte Zustände in den lokalen Minima des Clusterpotentials zurückzuführen.

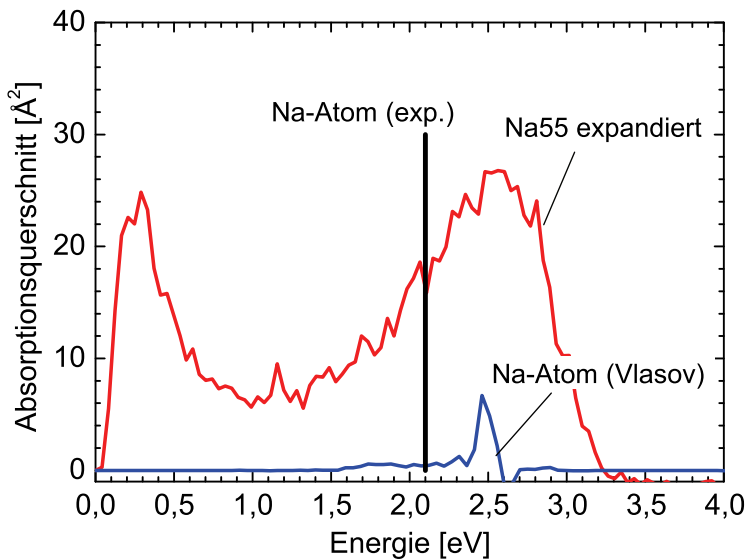


Abbildung 4.11: Spektraler Absorptionsquerschnitt eines isolierten Na-Atoms und des infolge der Laseranregung expandierten  $\text{Na}_{55}$ -Clusters aus Abb. 4.10 bei  $t = 500 \text{ fs}$  bestimmt mit der Echtzeitmethode im Rahmen des semiklassischen Modells. Die vertikale Linie markiert den experimentell wohlbekannten  $3s-3p$ -Übergang des Na-Atoms.

## 4.4 Dissipationskanäle und Energieabsorption

In den vorstehenden Abschnitten wurde erwähnt, daß bei nichtresonanter Anregung des Clusters anharmonische Anteile des Hintergrundpotentials und Stöße zwischen Elektronen die Energieabsorption durch das Elektronensystem wesentlich beeinflussen. Nun soll die Bedeutung der einzelnen Beiträge zur Dissipation von Energie aus der kollektiven Anregung genauer untersucht werden. Wegen des Hintergrund ist Modellsystem für die Absorption Grundzustand bei  $T = 0$  K.

### 4.4.1 Schwerpunktsbewegung und Teilchenwechselwirkung

Um den Zusammenhang zwischen der durch das Laserfeld getriebenen kollektiven Anregung und der Energiedissipation zu veranschaulichen, wird folgendes vereinfachtes, klassisches Modellsystem betrachtet: Zwei Teilchen mit den Impulsen  $\mathbf{p}_1 = m_1 \mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{p}_2 = m_2 \mathbf{r}_2$  sowie gleicher elektrischer Ladung  $q$  sollen sich in einem äußeren Potential  $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}kr^2 + \frac{1}{3}ar^3$  befinden, das einem harmonischen Potential mit einem zusätzlichen, vom Parameter  $a$  bestimmten anharmonischen Beitrag entspricht. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird durch ein nur vom Abstand  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  abhängiges Potential  $W(r)$  vermittelt. Getrieben wird das Zweiteilchensystem durch ein zeitabhängiges elektrisches Dipolfeld mit dem Potential  $U_e(t) = q\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{x}$ , wobei  $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{e}_x$  o.B.d.A. in  $x$ -Richtung polarisiert sei. Die Hamiltonfunktion dieses Zweiteilchensystems ist gegeben durch

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V_{\text{eff}}, \quad (4.12)$$

mit  $V_{\text{eff}} = V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + qE(x_1 + x_2)$ . Es soll nun untersucht werden, wie die Schwerpunktsbewegung der Teilchen und die Wechselwirkung zwischen den Teilchen koppeln. Das ist sinnvoll, da zum einen die Schwerpunktsbewegung mit dem für optische Anregungen wichtigen Dipolmoment hier über  $\mathbf{d} = 2q\mathbf{R}$  verbunden ist, und zum anderen elastische Stöße zwischen Teilchen Wechselwirkungspotential  $W$  vermittelt werden, das von der Relativkoordinate abhängt. Es wird also vom Laborsystem mit den Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  der Teilchen zu Schwerpunkts- und Relativkoordinaten  $\mathbf{R}, \mathbf{r}$  übergegangen. Die Relativkoordinate ist dann  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , der Relativimpuls entsprechend  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$ . Die Schwerpunktskoordinate folgt aus der Impulserhaltung

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \quad (4.13)$$

zu

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{M}. \quad (4.14)$$

Dabei werden  $M = m_1 + m_2$  als Gesamtmasse und  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  als reduzierte Masse eingeführt. Für gleichartige Teilchen gilt wegen  $m = m_1 = m_2$ :  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ ,  $M = 2m$  und  $\mu = m/2$ . Man überzeugt sich leicht davon, daß die Hamiltonfunktion in den neuen Koordinaten

nun

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}) + V(\mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}) + W(r) + 2qEX \\ &= \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + k\left(R^2 + \frac{r^2}{4}\right) + \frac{2}{3}a\left(R^3 + \frac{3}{4}Rr^2\right) + W(r) + 2qEX \end{aligned} \quad (4.15)$$

lautet, wobei  $X = \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_x = (x_1 + x_2)/2$  gesetzt wurde. Die Hamiltonschen Gleichungen sind dann für die Schwerpunktskoordinate:

$$\dot{\mathbf{P}} = -\nabla_{\mathbf{R}}H = -2\frac{\mathbf{R}}{R}\left(kR + a\left(R^2 + \frac{r^2}{4}\right) + qE\right) \quad \text{und} \quad (4.16)$$

$$\dot{\mathbf{R}} = \nabla_{\mathbf{P}}H = \frac{\mathbf{P}}{M} \quad (4.17)$$

und für die Relativkoordinate:

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}}H = -\left(\frac{1}{2}k\mathbf{r} + aR\mathbf{r} + \nabla_{\mathbf{r}}W(r)\right) \quad \text{und} \quad (4.18)$$

$$\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}}H = \frac{\mathbf{p}}{\mu}. \quad (4.19)$$

Durch Differenzieren von (4.17) und (4.19) nach der Zeit und Einsetzen von (4.16) und (4.18) findet man schließlich die Bewegungsgleichungen für die Schwerpunkts- und Relativkoordinaten:

$$m\ddot{\mathbf{R}} + \frac{\mathbf{R}}{R}\left(kR + a\left(R^2 + \frac{r^2}{4}\right)\right) = -q\mathbf{E} \quad \text{sowie} \quad (4.20)$$

$$m\ddot{\mathbf{r}} + k\mathbf{r} + 2aR\mathbf{r} = -2\nabla_{\mathbf{r}}W(r). \quad (4.21)$$

Offensichtlich enthalten beide Gleichungen sowohl  $\mathbf{r}$  als auch  $\mathbf{R}$  und bilden daher ein gekoppeltes System. Daraus folgt, daß ein externes elektrisches Feld (hier ein Laserfeld), das auf Teilchen in einem anharmonischen Potential wirkt, sowohl die Schwerpunktsbewegung der Teilchen als auch die Relativbewegung zwischen den Teilchen beeinflusst. Die gemischten Ausdrücke von  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{r}$  nehmen für andere anharmonische Potentialanteile als  $\frac{1}{3}ar^3$  nur andere Formen an, verschwinden aber nicht.

Im Gegensatz dazu zerfallen die Bewegungsgleichungen für ein ideal harmonisches Potential<sup>5</sup> ( $a = 0$ ) in die entkoppelten Gleichungen

$$\ddot{\mathbf{R}} + \frac{k}{m}\mathbf{R} = -\frac{q}{m}\mathbf{E}, \quad (4.22)$$

$$\ddot{\mathbf{r}} + \frac{k}{m}\mathbf{r} = -\frac{2}{m}\nabla_{\mathbf{r}}W(r). \quad (4.23)$$

Aus den Bewegungsgleichungen im anharmonischen (4.20), (4.21) und harmonischen Potential (4.22), (4.23) lassen sich folgende Schlüsse für das Zweiteilchenproblem ableiten:

<sup>5</sup>und für die trivialen Fälle eines konstanten sowie eines linearen Potentials

Das Laserfeld treibt die Dynamik der Schwerpunktskoordinate  $\mathbf{R}$  und damit auch die des Dipolmoments  $\mathbf{d} = 2q\mathbf{R}$ . Im Fall des harmonischen Potentials ist die optische Response also durch einen ungedämpften harmonischen Oszillator bestimmt, an dem alle Teilchen des Systems beteiligt sind (kollektive Anregung). Seine Resonanzfrequenz ist durch  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  gegeben. Eine Energieabsorption kann nur erfolgen, wenn die Frequenz des anregenden Feldes  $\omega$  mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  übereinstimmt. Durch die fehlende Dämpfung ist die aus dem externen Feld entnommene Leistung unbegrenzt, es kommt zur „Resonanzkatastrophe“. Bei Anregung neben der Resonanz kann hingegen überhaupt keine Energie aufgenommen werden. Von der Dynamik der Schwerpunktsbewegung völlig entkoppelt ist die Dynamik der Relativkoordinate, die hier ausschließlich vom Wechselwirkungspotential  $W(r)$  abhängt. Daraus folgt, daß Stöße zwischen Teilchen die optische Response im harmonischen Potential nicht beeinflussen und umgekehrt. Das Ergebnis der vorstehenden Betrachtung läßt sich auf klassische Mehrteilchensysteme erweitern und besitzt auch für quantenmechanische Vielteilchensysteme Gültigkeit. Es ist als Kohn-Theorem [90], bzw. als „harmonic-potential theorem“ bekannt [91, 92].

Im Gegensatz dazu koppelt die Schwerpunktsbewegung im anharmonischen Potential durch die gemischten Ausdrücke in  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{r}$  an die Relativbewegung. Die Kopplung stellt einen Dissipationskanal bereit, aus dem Energie aus der kollektiven Anregung in die Wechselwirkung der Teilchen untereinander fließen kann. Zudem ist die Kopplung auch direkt beteiligt an der Änderung der Relativbewegung bei der Wechselwirkung mit dem anharmonischen Potential. Beide Prozesse entziehen der kollektiven Anregung Energie, die irreversibel in thermische Energie umgewandelt wird.

#### 4.4.2 Dissipation durch den Clusterrand und die Ionen

Zunächst soll der Einfluß von anharmonischen Anteilen des Cluster-Hintergrundpotentials auf die Dissipation untersucht werden. Der Einfluß der EE-Stöße wird gesondert in Abschnitt 4.4.3 diskutiert.

Abweichungen vom ideal harmonischen Hintergrundpotential ergeben sich bereits im Jelliummodell für dessen Außenbereich. Sein Einfluß auf die kollektive Bewegung steigt mit wachsender Amplitude der Auslenkung des Elektronensystems, wie sie bei nichtlinearer Anregung des Clusters auftreten.

Bei Berücksichtigung der Ionenstruktur bildet sich durch Überlagerung der einzelnen Ionenpotentiale eine nahezu homogene Gesamtladung, aus der ein jelliumähnliches Potential des Ionensystems folgt. Ausgenommen davon ist die nähere Umgebung der Ionenpositionen, die ebenso wie der Clusterrand eine Potentialanharmonizität liefert. Die anharmonischen Beiträge zum Potential der Hintergrundladung sind in Abb. 4.12 für das Jellium- und das Modell mit Ionengerüst schematisch dargestellt.

Es soll nun der Versuch unternommen werden, den Einfluß der Streuung von Elektronen am Clusterrand und an den Ionen auf die Dissipation durch die Wahl geeigneter Modellsysteme separat zu analysieren. So gestattet die vergleichende Analyse des Jellium- und des Modells mit Ionengerüst Aussagen über den Einfluß der Ionenanharmonizität bei aktiviertem Randeinfluß zu treffen.

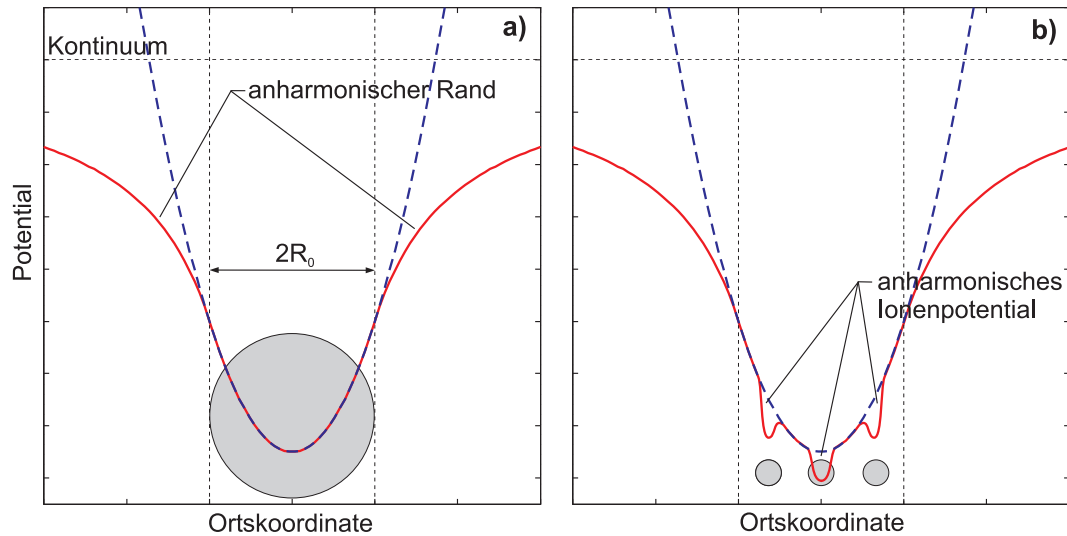


Abbildung 4.12: Anharmonisches Hintergrundpotential am Clusterrand im Jelliummodell a) und zusätzliche anharmonische Beiträge bei Berücksichtigung der Ionen in der Umgebung der Ionenpositionen b).

Andererseits kann auch der Randbeitrag eliminiert werden, indem ein Elektronensystem mit einer gegebenen Ladung  $N_1e$  in ein Hintergrundpotential eingebracht wird, das ladungsneutral für ein größeres System  $N_2e$  mit  $N_2 > N_1$  ist. Dabei sollen beide Systeme möglichst eine identische Hintergrundladungsdichte besitzen, um zu gewährleisten, daß die Rückstellkräfte auf die Elektronen ähnlich stark sind. Wenn die positiven Überschußladung groß genug ist, kann sich die Elektronendichte bei kollektiver Oszillationen nur im inneren, harmonischen Bereich des Hintergrundpotentials aufhalten.

Der Vergleich der Dämpfung in diesem positiv geladenen System im tiefen Potential mit der im ladungsneutralen System liefert dann Informationen über die Dissipation durch den Cluster- rand. So wurden für eine systematische Untersuchung die in Tab. 4.3 zusammengestellten vier  $\text{Na}_{55}$ -Modellsysteme präpariert:

Modell *D* ist identisch mit dem bereits bekannten  $\text{Na}_{55}$ -Cluster mit Ionenstruktur aus Abschnitt 4.1. Die Hintergrundladungsdichte des Jelliummodells *C* wurde so gewählt, daß sie dem Betrag

Tabelle 4.3:  $\text{Na}_{55}$ -Modellsysteme mit aktiviertem und deaktiviertem Rand- und Ionenbeitrag zur Dämpfung des Oberflächenplasmons.

Modell	Beschreibung	Anharmonischer Potentialbeitrag durch	
		Clusterrand	Ionen
<i>A</i>	tiefes Jelliumpotential	-	-
<i>B</i>	tiefes Ionenpotential	-	+
<i>C</i>	Jelliumpotential	+	-
<i>D</i>	Ionenpotential	+	+

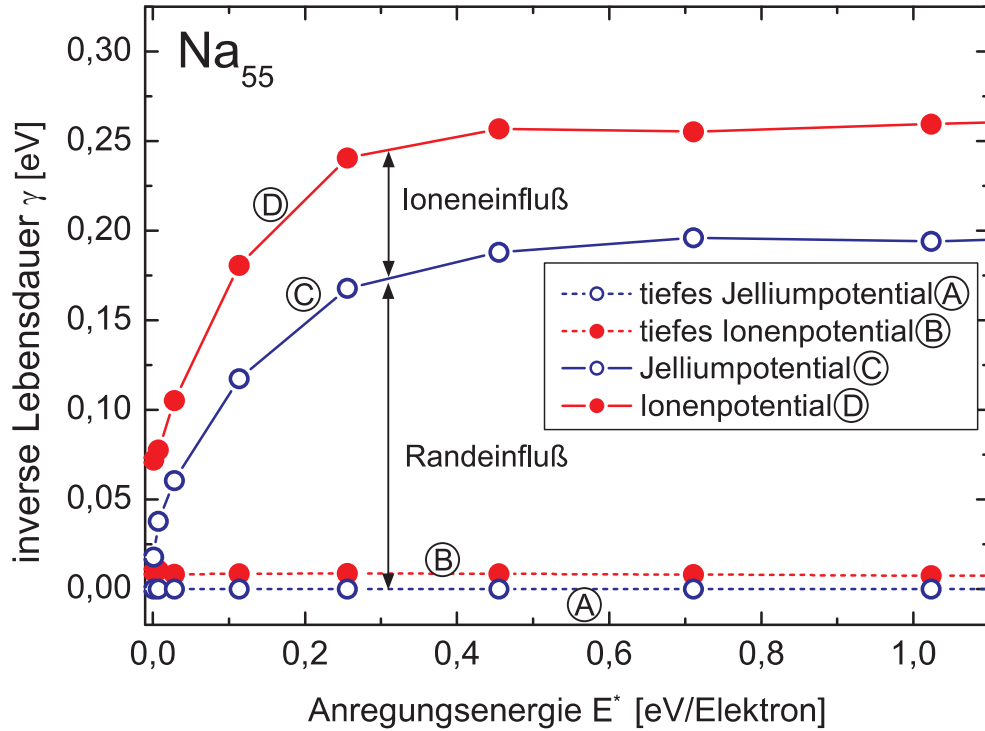


Abbildung 4.13: Inverse Lebensdauer des Plasmons mit und ohne Berücksichtigung von Clusterrand und Ionen für verschiedene  $\text{Na}_{55}$ -Modelle. Alle zugrundeliegenden Simulationen erfolgten mit dem Standard-VUU-Schema

der Elektronendichte des Natrium-Festkörpers von  $n_0 = 2,53 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Die zu Modelle A und B gehörigen Cluster enthalten jeweils 55 Elektronen und sind in einem Potential für 147 Elektronen untergebracht. Die überschüssigen positiven Ladungen sorgen dafür, daß das Ionisationspotential einen Wert von  $IP \approx 130 \text{ eV}$  annimmt. Bei dieser Potentialtiefe und den gewählten Anregungsenergien bis zu einigen eV/Elektron ist es der kollektiven Anregung praktisch nicht möglich, Elektronendichte in den anharmonischen Bereich des Hintergrundpotentials „schwappen“ zu lassen. Damit enthält Modell B nur anharmonische Anteile der Ionen, während Modell A weder Rand- noch Ionenbeiträge enthält und einen perfekten ungedämpften harmonischen Oszillator für die kollektive Bewegung des Elektronensystems darstellt.

Für alle vier Modelle erfolgte die Berechnung des optischen Absorptionsspektrums mittels der vorgestellten Echtzeitmethode im Standard-VUU-Schema. Dabei wurde die teilchenbezogene Anregungsstärke von  $E^* = 1,1 \times 10^{-3} \text{ eV/Elektron}$  bis zu  $E^* = 1,02 \text{ eV/Elektron}$  variiert. Die untere Grenze entspricht einer Anregung im Regime linearer Response, während der obere Wert weit in den semilinearen Bereich hineinragt. Alle optischen Absorptionsspektren weisen einen ausgeprägten Plasmon-Peak auf, s. Abb. 4.9. Seine Breite als Maß der Dämpfung wurde mit einer Lorentz-Fitfunktion ermittelt. Die Auswertung der Plasmondämpfung in Form einer inversen Lebensdauer liefert dann für die vier Modelle die in Abb. 4.13 gezeigten Ergebnisse.

Erwartungsgemäß zeigt Modell A anregungsunabhängig keinerlei Dämpfung. Modell B weist eine verhältnismäßig schwache Dämpfung auf, die ebenfalls unabhängig von der Anregungsstärke ist. Aus der Differenz der inversen Plasmonlebensdauern von Modell B und A resultiert

dann der Ioneneinfluß ohne Beteiligung des Clusterrandes.

Die Dämpfung des Plasmons für die Modelle *C* und *D* wächst im semilinearen Regime zunächst stark an, um dann bei Anregungsenergien von  $E^* > 0,5$  eV/Elektron eine Sättigung zu erreichen. Das Anwachsen der Dämpfung wird durch die mit steigender Anregungsenergie zunehmende Dipolamplitude des Plasmons verursacht. Dabei wird ein immer größerer Anteil des Elektronensystems in den anharmonischen Bereich des Hintergrundpotentials ausgelenkt und trägt verstärkt zur Dämpfung bei. Daneben ist auch hier deutlich erkennbar, daß der Ionenbeitrag als Differenz zwischen den inversen Lebensdauern von Modell *D* und *C* nahezu konstant ist. Offensichtlich ist der Ionenbeitrag zur Dämpfung größer, wenn auch der Randeinfluß wirksam ist. Als Ursache dafür kommt die zusätzliche Deformation des Clusterpotentials am Rand durch die Ionen-Außenschale in Betracht. Diese Vermutung könnte durch eine systematische Untersuchung der optischen Response bei Variation der Clustergröße erhärtet werden. Bei größeren Clustern sollte dann der Einfluß der Ionen-Außenschale aufgrund der zunehmenden „Glattheit“ der Ikosaederflächen bezogen auf ihre Größe geringer werden.

Bei niedrigen Anregungsenergien vom linearen Regime bis hin zu etwa  $E^* = 0,07$  eV/Elektron wird die Dissipation weitgehend vom Einfluß der Ionen bestimmt. Bei höheren Anregungsenergien dominiert der Beitrag des Clusterrandes. Ab etwa  $E^* = 0,5$  eV/Elektron steigt die Dissipation nicht weiter an. In diesem Bereich recht hoher Anregungsenergien trägt der Randanteil etwa 75% und der Ionenanteil etwa 25% zur Gesamtdissipation bei.

Der Mechanismus der Dissipation am Clusterrand ist eng verwandt mit dem hydrodynamischen Wandreibung-Ansatz aus der Kerntheorie [93], der zur Abschätzung der Dämpfung von Riesenresonanzen angewendet wurde [94]. Andererseits kann der Effekt als klassisches Analogon zum Landauerfall aufgefaßt werden, der den stoßfreien Zerfall des Oberflächenplasmons in einzelne Elektron-Loch-Anregungen quantenmechanisch beschreibt [95]. Anzumerken ist, daß in der Testteilchenapproximation aufgrund der relativ „weichen“ Wechselwirkung der gaußverbreiterten Testteilchen mit dem Clusterrand und den Ionen im VUU-/Vlasov-Modell unter Umständen gegenüber der realen Coulombwechselwirkung unterschätzt wird. Genaueren Aufschluß darüber könnten vergleichende Rechnungen mit einem quantenmechanischen TDLDA-Modell geben.

In der Doppelpuls-Simulation aus Abschnitt 4.1.3 wurden identischen Pulse mit den Parametern  $I_0 = 8 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 25$  fs und einer Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm verwendet. Damit besitzt der erste, nichtresonant anregende Puls ein ponderomotorisches Potential<sup>6</sup> von  $U_P = 0,48$  eV im Pulsmaximum. Wenn das ponderomotorische Potential als Maß für die elektronenbezogene Anregungsenergie aufgefaßt wird, kann aus Abb. 4.13 der Schluß gezogen werden, daß in diesem Regime die Energieabsorption ganz wesentlich durch die Wechselwirkung der kollektiven Anregung mit dem anharmonischen Clusterrand verursacht wird. Dies gilt natürlich nur bei Abwesenheit von Elektron-Elektron-Stößen, die zusätzlich zur Dämpfung beitragen können und deren Rolle im nachfolgenden Abschnitt näher untersucht wird.

<sup>6</sup>Die Definition des ponderomotorischen Potentials wird in (5.2) auf S. 77 gegeben.



### 4.4.3 Dissipation durch Elektron-Elektron-Stöße

Im nächsten Schritt soll der zusätzliche Einfluß von EE-Stößen auf die Energieabsorption bei nichtresonanter Anregung betrachtet werden. Von einer Analyse der optischen Response wie im vorhergehenden Abschnitt wurde aus folgenden Gründen verzichtet: Einerseits sind bei niedrigen Anregungsenergien in linearer Response wegen vollständiger Entartung der Elektronen EE-Stöße vollkommen blockiert (Pauli-Prinzip) und die EE-Stöße liefern keinen Betrag zur Dissipation. Andererseits tragen bei Anregungsenergien im semilinearen Regime die bereits besprochenen Anharmonizitäten zur Dissipation und somit zur Thermalisierung bei. Dadurch wird die Entartung teilweise aufgehoben und EE-Stöße können dissipativ wirksam werden. Folglich wird das System im semilinearen Regime durch die Anregung selbst modifiziert und die optische Response läßt damit keine klare Trennung zwischen den anharmonischen Beiträgen und dem Beitrag der EE-Stöße zu.

Anstelle dessen wird hier die zeitabhängige Energieabsorption für eine nichtresonante Laseranregung von Na<sub>55</sub> mit einem Laserpuls untersucht, dessen Parameter identisch mit denen der Doppelpulsanregung aus Abschnitt 4.1.3 sind ( $I_0 = 8 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau_{\text{FWHM}} = 25 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Dabei werden im einzelnen die Modelle *B* (ausschließlich Ionenbeitrag zur Dissipation), *C* (ausschließlich Randbeitrag), *D* (Ionenbeitrag+Randbeitrag) im Vlasov-Formalismus sowie Modell *D* unter zusätzlicher Berücksichtigung von EE-Stößen (VUU) analysiert. Dazu wurde die Energieabsorption als Funktion der Zeit für alle vier Cluster-Modellsysteme ausgewertet, s. Abb. 4.14a. Die Betrachtung der Resultate in Abb. 4.14a zeigt, daß der Beitrag der isolierten Ionen im tiefen Potential auf die Absorption äußerst gering ist (*B*). Wenn jedoch zusätzlich der Clusterrand aktiv ist (*D*), liefern die Ionen einen ähnlich großen Beitrag zur Energieabsorption wie der Rand allein (*C*). Die Aktivierung der EE-Stöße bewirkt eine verstärkte Energieabsorption in der gleichen Größenordnung wie die von Ionen und Rand. Deutlich erkennbar ist aber auch, daß die EE-Stöße zeitlich erst bei Erreichen des Pulsmaximums effektiv werden. Dies ist ein offenkundiger Hinweis darauf, daß die beiden anderen Dissipationskanäle in zweierlei Hinsicht notwendig sind: Erstens verursachen sie eine initiale Aufheizung, die den Phasenraum öffnet, das Pauli-Blocking abschwächt und damit EE-Stöße aktivieren kann. Zweitens vermitteln sie die Kopplung der Schwerpunktsbewegung an die EE-Stöße.

Weitere Informationen über die Wirkung der EE-Stöße liefert die Zerlegung der kinetischen Energie des Elektronensystems in Komponenten parallel  $E_{\parallel}$  und senkrecht  $E_{\perp}$  zur Laserpolarisation:

$$E_{\parallel} = \sum_i^{N_e} \frac{p_{i\parallel}^2}{2m_e} \quad \text{und} \quad E_{\perp} = \sum_i^{N_e} \frac{p_{i\perp}^2}{2m_e}. \quad (4.24)$$

Die zeitliche Entwicklung der beiden Komponenten für das Modell *D* mit und ohne Berücksichtigung von EE-Stößen ist in Abb. 4.14b dargestellt:

Zum einen bewirkt in beiden Fällen die vom linear polarisierten Laserfeld getriebene Schwerpunktsbewegung der Elektronen Oszillationen von  $E_{\parallel}$ , analog zur Quiverbewegung<sup>7</sup> eines freien Elektrons. Zum anderen erfolgt durch die dissipative Wechselwirkung mit dem Clusterrand und den Ionen ein Impulsübertrag aus der kollektiven Linearbewegung in die senkrechte Kompo-

<sup>7</sup> „Zitter“-Bewegung

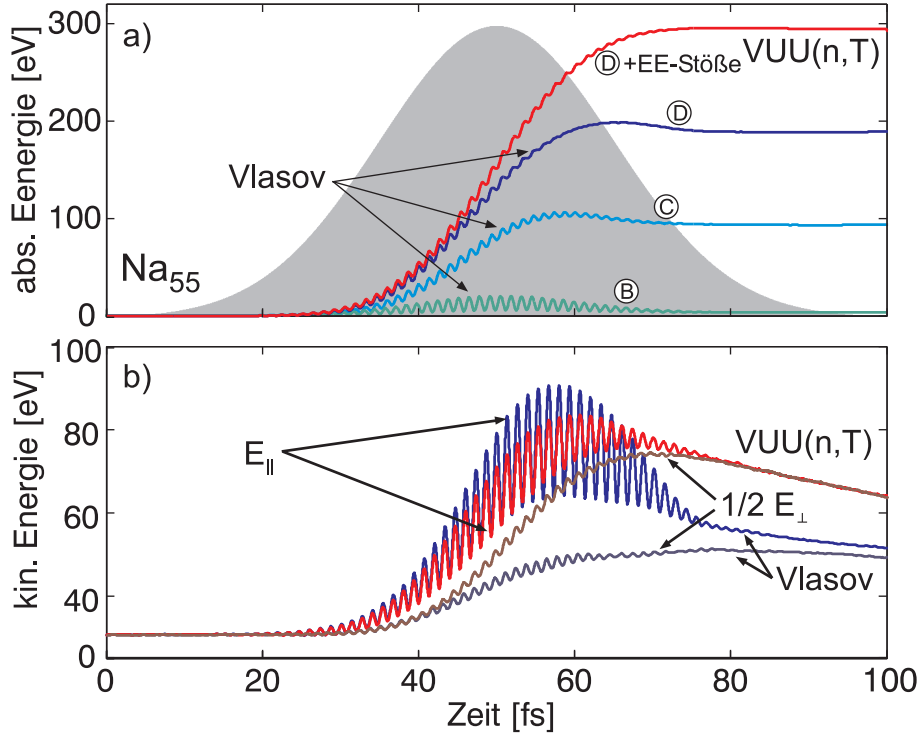


Abbildung 4.14: Energieabsorption bei nichtresonanter Laseranregung von Na<sub>55</sub> mit (VUU(n,T)) und ohne (Vlasov) Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Stößen, a). Die Vlasov-Rechnungen wurden für die Modelle B, C und D aus Tab. 4.3 durchgeführt.

Parallele und senkrechte Komponente der kinetischen Energie, b). Die Energiekomponenten sind über die Impulskomponenten als  $E_{||} = \sum_i p_{i||}^2 / 2m_e$  und  $E_{\perp} = \sum_i p_{i\perp}^2 / 2m_e$  definiert, wobei der Summenindex über alle Elektronen läuft.

te  $E_{\perp}$ . In der Vlasov-Simulation ist dieser Energietransfer recht gering, so daß ein beachtlicher Teil der Schwingungsenergie in der fallenden Impulsflanke an das Laserfeld zurückgegeben wird. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der ponderomotorischen Bewegung eines freien Elektrons, dessen Quiverenergie am Ende des Pulses vollständig an das Feld zurückgeliefert wird. In der VUU-Simulation verbessern die EE-Stößen die Impulsumverteilung deutlich und führen zu einer verstärkten Thermalisierung des Systems. Dies zeigt sich in einem viel stärkeren Anstieg von  $E_{\perp}$  im Vergleich zum Vlasov-Lauf und in den bereits vor dem Pulsende übereinstimmenden Komponenten  $E_{||}$  und  $E_{\perp}$ , ein Hinweis auf die vollständig isotrope Impulsverteilung. Der Abfall aller Komponenten der kinetischen Energie nach dem Pulsmaximum ist auf den Energieübertrag auf das Ionensystem zurückzuführen, dessen Expansion gerade einsetzt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß zur nichtresonanten Energieabsorption von Clustern aus dem Lichtfeld bereits Potentialanharmonizitäten wie Clusterrand und Ionen ausreichen. Weiterhin sind sie sogar zwingend notwendig, um eine verstärkte Energieabsorption durch Elektron-Elektron-Stöße zu ermöglichen. Das Wirkungsprinzip dieser durchweg elastischen Wechselwirkungen besteht aus dem irreversiblen Treiben einer Nichtgleichgewichtsverteilung in Richtung des Gleichgewichts (Umverteilung von Impuls und kinetischer Energie).

## Kapitel 5

# Wechselwirkung von Metallclustern mit Wenigzyklenpulsen

Im letzten Kapitel wurde die Reaktion von Metallclustern auf die Bestrahlung mit Laserpulsen mit Pulslängen von einigen zehn Femtosekunden untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Zeitstruktur der anregenden Laserfelder, insbesondere der Pulsabstand bei Doppelpulsanregungen, eine wichtige Rolle für die resonante Einkopplung des Laserfeldes in kollektive Anregungen der Cluster spielt. Ein weiterer Parameter, der das Laserfeld charakterisiert, ist die Phase  $\varphi$  der Laserträgerfrequenz in Bezug auf die Einhüllende des Pulses  $E_0(t)$ <sup>1</sup>:

$$E(t) = E_0(t) \cos(\omega t + \varphi). \quad (5.1)$$

Für Pulse, deren Länge viel größer als die Periodendauer der Trägerwelle ist, ändert sich die Einhüllende zeitlich so schwach, daß sich die maximalen Feldstärken aufeinander folgender Laserhalbzyklen kaum unterscheiden. In diesem Fall spielt die CE-Phase für den Anregungsprozeß nur eine untergeordnete Rolle. Diese Situation ändert sich, wenn Wenigzyklenpulsen betrachtet werden, deren Halbwertsbreite nur noch wenige Laserperioden umfaßt, Abb. 5.1.

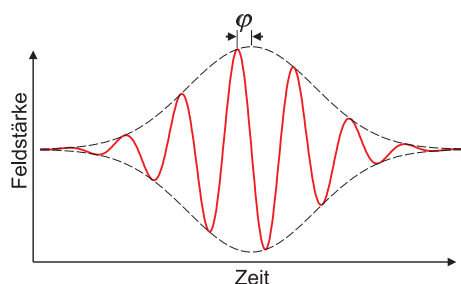


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der charakteristischen Phase  $\varphi$ , „carrier-envelope phase“, eines Wenigzyklenpulses. Sie ist definiert als Phasenverschiebung einer kosinusartigen Trägerwelle zum Maximum der Pulseinhüllenden, in diesem Beispiel ist  $\varphi = +\pi/2$ .

Durch Beeinflussung der CE-Phase dieser Wenigzyklenpulse können gezielt bestimmte Feldstärken während eines Laserhalbzyklus über- oder unterschritten werden. Das eröffnet die Möglichkeit, schwellenabhängige Prozesse, wie z. B. die hochgradig nichtlineare atomare Tunne-

<sup>1</sup> carrier-envelope phase (CEP)

lionisation, zu triggern. Seit einigen Jahren können solche Pulse im Experiment kontrolliert erzeugt werden. In dieser Zeit wurde in einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Studien die Beeinflussung und auch die Steuerung von laserinduzierten Wechselwirkungsprozessen in atomaren und molekularen Systemen vorangetrieben [24, 25, 96].

Dies motiviert das Interesse an entsprechenden Untersuchungen von Vielteilchensystemen. In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, ob bei der Wechselwirkung von Wenigzyklenpulsen mit Vielteilchensystemen wie Clustern ebenfalls CE-phasenabhängige Effekte zu erwarten sind. Atome zeigen bei der Emission von Elektronen signifikante Abhängigkeiten von der CEP. Daher wird insbesondere die Elektronenemission von Clustern nach Anregung mit Wenigzyklenpulsen untersucht. Verbunden damit ist die Frage, ob mit solch kurzen Pulsen überhaupt kollektive Anregungen induziert werden können.

## 5.1 Atome in Wenigzyklenpulsen

Bevor mit der eigentlichen Untersuchung von Clustern begonnen wird, soll in einer Vorüberlegung auf die bei der Wechselwirkung von intensiven fs-Pulsen mit einzelnen Atomen zu erwartenden Prozesse eingegangen werden. Dazu wird als Modellsystem ein Atom mit einem gebundenen Valenzelektron<sup>2</sup>. Wenn das Atom dem Feld eines linear polarisierten, intensiven Laserpulses ( $I_0 \approx 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) ausgesetzt ist, wird das Coulombpotential des Ions vom Laserpotential  $E_{\text{laser}} = E(t)x$  überlagert und es bildet sich eine endliche Barriere für das Valenzelektron aus. Bei genügend hoher Feldstärke  $E(t)$  kann das Elektron die Barriere durchtunneln und in Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf der Feldstärke ab dem „Geburtszeitpunkt“ beschleunigt werden (hier wird ein quasistationäres Laserfeld angenommen, d. h. die Tunnelzeit ist sehr viel kleiner als die Periode des Lasers), Abb. 5.2. Das im nächsten Laserhalbzyklus zurückbeschleunigte Elektron kann nun auf das Ursprungion treffen. Unter der Voraussetzung, daß die

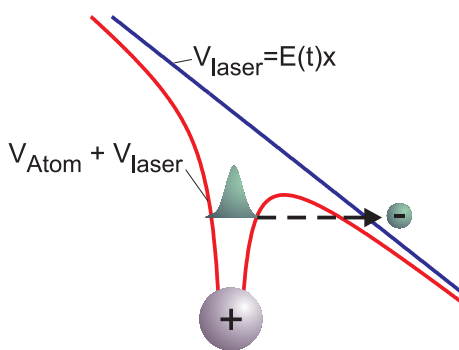


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Emission eines gebundenen Valenzelektrons mittels Tunnelionisation durch die Barriere, die aus der Überlagerung eines starken quasistationären Laserfeldes  $V_{\text{Laser}}$  mit dem Coulombpotential eines Atoms  $V_{\text{Atom}}$  resultiert.

gewonnene kinetische Energie des Elektrons ausreichend hoch ist, können verschiedene Wechselwirkungsprozesse mit dem Atom resultieren, siehe Abb. 5.3:

Ein möglicher Reaktionskanal besteht darin, daß das zurückkehrende Elektron mit dem Ion rekombiniert und hohe Harmonische der einfallenden Laserstrahlung abgestrahlt werden,

<sup>2</sup>Diese Betrachtung ist als „single active electron“-Näherung bekannt [97].

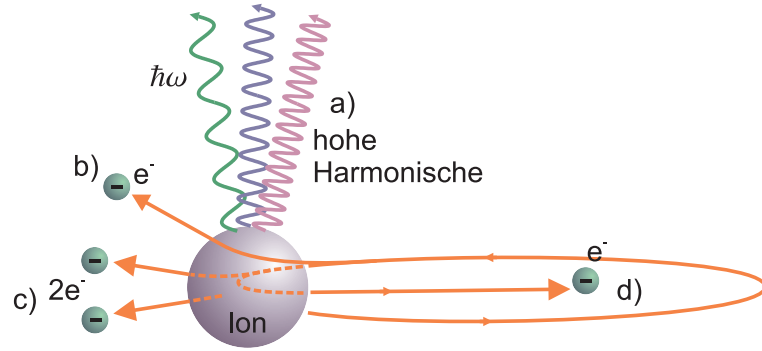


Abbildung 5.3: Starkfeldionisation eines Atoms. Mögliche Reaktionsprodukte eines durch Tunnelionisation freigesetzten und im Laserfeld rückbeschleunigten Elektrons: Hohe Harmonische durch strahlende Rekombination des Elektrons a), Emission eines freien Elektrons (ATI) b), weiterer Ionisationsprozeß - Emission von zwei Elektronen c) und Beschleunigung des Elektrons durch elastische Rückstreuung am Ion d).

Abb. 5.3a. Andererseits kann das Elektron das Ionenpotential auch ohne nennenswerte Ablenkung passieren und emittiert werden, wobei es üblicherweise mehr Energie aus dem Laserfeld aufnimmt, als zur Ionisation notwendig ist, (ATI<sup>3</sup>), Abb. 5.3b. Weiterhin kann das Elektron auch ein weiteres Elektron durch Stoßionisation aus dem Ion ablösen (non-sequential double ionization), Abb. 5.3c. Schließlich besteht für das Elektron mit geringer Wahrscheinlichkeit die Möglichkeit, unter Beteiligung des Ionenpotentials in einem Rückstreuungsprozeß noch mehr kinetische Energie aus dem Laserfeld zu gewinnen („high-order ATI“), Abb. 5.3d. Jeder dieser Prozesse stellt ein Paradebeispiel für Quantenphänomene dar, da Interferenzeffekte zwischen dem am Atom verbleibenden Teil der elektronischen Wellenfunktion und dem zurückkehrenden Wellenpaket stattfinden können sowie Quanteneffekte bei der Streuung auftreten. Damit steht zu vermuten, daß sie nur mit quantentheoretischen Methoden, wie z. B. der Lösung der TDSE<sup>4</sup>, zu beschreiben sind. Wie sich gezeigt hat, leisten jedoch auch semiklassische Bilder erstaunlich gute Dienste beim Verständnis dieser Prozesse und liefern sogar quantitative Aussagen in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Experiment und TDSE-Resultaten („simple-man’s model“, [25, 98–100]). So läßt sich zeigen, daß im klassischen Modell die maximale Rückkehrenergie des Elektrons nach seiner Freisetzung  $E_{\text{kin}} = 3,2 U_P$  beträgt. In diesem vereinfachten Modell wird nach dem Tunnelprozeß eine klassische Propagation des Elektrons unter Vernachlässigung des Ionenpotentials betrachtet [98]. Dabei ist das ponderomotorische Potential  $U_P$  als zyklusgemittelte kinetische Energie eines freien Elektrons im Laserfeld definiert:

$$U_P = \frac{(eE)^2}{4m_e\omega^2}. \quad (5.2)$$

Weiterhin liefert das „simple-man’s model“ für den Fall des rückgestreuten Elektrons in Abb. 5.3d eine maximale kinetische Energie von  $E_{\text{kin}} = 10 U_P$ . Dieser Prozeß ist für Experi-

<sup>3</sup>above threshold ionization

<sup>4</sup>time-dependent Schrödinger equation

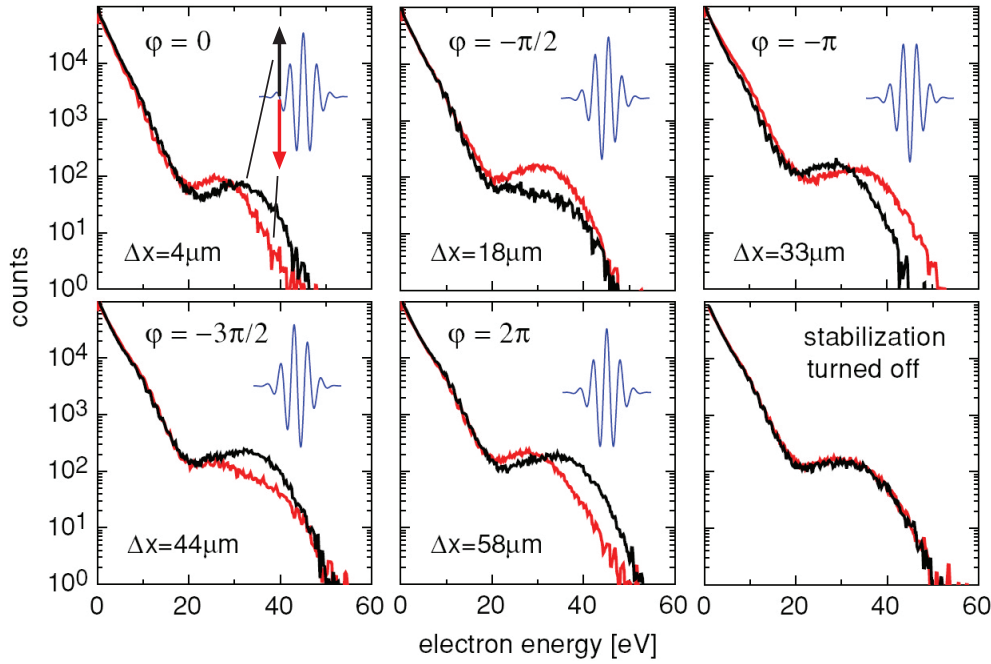


Abbildung 5.4: Experimenteller Nachweis der phasengesteuerten Photoelektronenemission aus Xe-Atomen nach Wechselwirkung mit Wenigzyklenpulsen ( $\tau = 5$  fs,  $I_0 \approx 10^{14}$  Wcm $^{-2}$ ). ATI-Spektren entlang der Polarisationsachse (nach oben, schwarz) und in entgegengesetzte Richtung (nach unten, rot) für verschiedene CE-Phasen  $\varphi$ . Die Schulter bei einer Energie von etwa 35 eV entsteht durch rückgestreute Elektronen. Bei aktivierter Phasenstabilisierung hängen die erreichbaren kinetischen Energien sensibel von den Peak-Feldstärken innerhalb eines Laserhalbzyklus ab, aus [24].

mente mit Wenigzyklenpulsen besonders interessant, da er einerseits sehr empfindlich von der Feldstärke abhängt und andererseits Elektronen mit den höchsten Energien produziert, die im Experiment nicht von anderen Prozessen verdeckt werden können. Das zentrale Resultat eines derartigen von Paulus et al. [24] durchgeführten Experiments ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Hier wurde die Elektronenemission von Xe-Atomen nach Wechselwirkung mit linear polarisierten Wenigzyklenpulsen einer Länge von  $\tau = 5$  fs untersucht. Dabei wurden ATI-Elektronenemissionsspektren entlang der beiden Orientierungen der Polarisationsachse aufgenommen (schwarz=„oben“, rot=„unten“ in Abb. 5.4). Die ATI-Spektren zeigen die Signaturen der direkt getunnelten Elektronen bei niedrigen Energien und eine Schulter bei etwa 35 eV, die den nach Rückstreuung zusätzlich beschleunigten Elektronen zugeordnet wird. Bei kosinusartigen Pulsen ( $\varphi = 0$ ), wird im zentralen Halbzyklus die maximale Feldstärke aller gezeigten Pulse erreicht, s. Abb. 5.4, links oben). Dies führt zu Emission der schnellsten Elektronen nach „oben“ (schwarze Kurve). Die benachbarten Halbzyklen mit entgegengesetzter Feldorientierung (nach „unten“) weisen kleinere maximale Feldstärken auf und produzieren rückgestreute Elektronen mit niedrigerer kinetischer Energie (rote Kurve). Jeder möglichen CE-Phase ist ein charakteristischer Verlauf der beiden orientierungsaufgelösten Spektren zugeordnet. Somit kann mit einem derartigen „Stereo-ATI“-Experiment ohne zusätzliche Referenzinformationen

die CE-Phase eindeutig bestimmt werden.

Dieses Experiment markiert insofern einen Durchbruch, als daß es nach der routinemäßigen Erzeugung von Wenigzyklenpulsen [101, 102] und ihrer gelungenen Phasenstabilisierung [103] damit möglich ist, einerseits die Elektronenemission gezielt zu kontrollieren oder andererseits durch Auswertung der Elektronenspektren die absolute CE-Phase von Wenigzyklenpulsen zu bestimmen.

## 5.2 Energieabsorption und Ionisation von Natriumclustern in Wenigzyklenpulsen

Das bereits erwähnte, bei atomaren Systemen bewährte, „simple-man’s model“ ermutigt zur Anwendung des semiklassischen Verfahrens auch auf die Untersuchung der Wechselwirkung von phasenkontrollierten Wenigzyklenpulsen mit Metallclustern. Bisher existieren hierzu noch keinerlei experimentelle und nur wenige [104] theoretische Studien. In diesem Kapitel soll in einer wegbereitenden Untersuchung folgenden Fragen nachgegangen werden:

- Weisen Metallcluster bei Anregung mit Wenigzyklenpulsen eine ähnlich hohe optische Aktivität auf wie bei längeren fs-Laserpulsen?
- Können CE-phasenabhängige Phänomene, vergleichbar zum Rückstreu-Mechanismus von Elektronen an Atomen, auch bei Clustern nachgewiesen werden?

Die bekannte starke optische Aktivität der Metallcluster wird durch ihr ausgeprägtes Oberflächenplasmon bestimmt. Daher sollte in einem ersten Schritt geklärt werden, ob mit infraroten Wenigzyklenpulsen von typischen Längen im Bereich  $\tau \leq 5$  fs überhaupt Oberflächenplasmonen in Metallclustern resonant angeregt werden können.

### 5.2.1 Response bei resonanter Anregung mit Wenigzyklenpulsen

Dazu wird als Modellsystem  $\text{Na}_{147}$  verwendet, dessen Plasmonenergie bei etwa  $\hbar\omega = 2,9$  eV liegt. Analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 4.1.2 kommt hier zur resonanten Anregung ein Doppelpulsszenario zum Einsatz. Mit einem ersten fs-Laserpuls ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau = 25$  fs,  $I_0 = 8 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) wird der Cluster nichtresonant schwach geheizt und seine Expansion eingeleitet. Als Abfragepuls wird nun ein infraroter ( $\lambda = 800$  nm) gaußscher Wenigzyklenpuls mit einer Länge von  $\tau = 3$  fs und einer Intensität von  $I_0 = 10^{13}$  Wcm<sup>-2</sup> gewählt. Laserfelder mit derartig kleinen Pulsbreiten können im Experiment derzeit noch nicht routinemäßig generiert werden. Die Annahme solch kurzer Pulse sei in dieser Studie jedoch gerechtfertigt, um die zu erwartenden Effekte deutlich herauszustellen.

Aus Abb. 4.3 kann für eine gewünschte resonante Anregung mit dieser Wellenlänge ein optimaler Pulsabstand von  $\Delta t = 440$  fs abgelesen werden. Mit dieser Pulsverzögerung und den beschriebenen Parametern für die Einhüllende des Wenigzyklenpulses wurden nun Simulationen unter Variation der CE-Phase durchgeführt. Um den methodischen Aufwand gering zu halten, erfolgten diese und auch die nachfolgenden Rechnungen ausschließlich mit dem

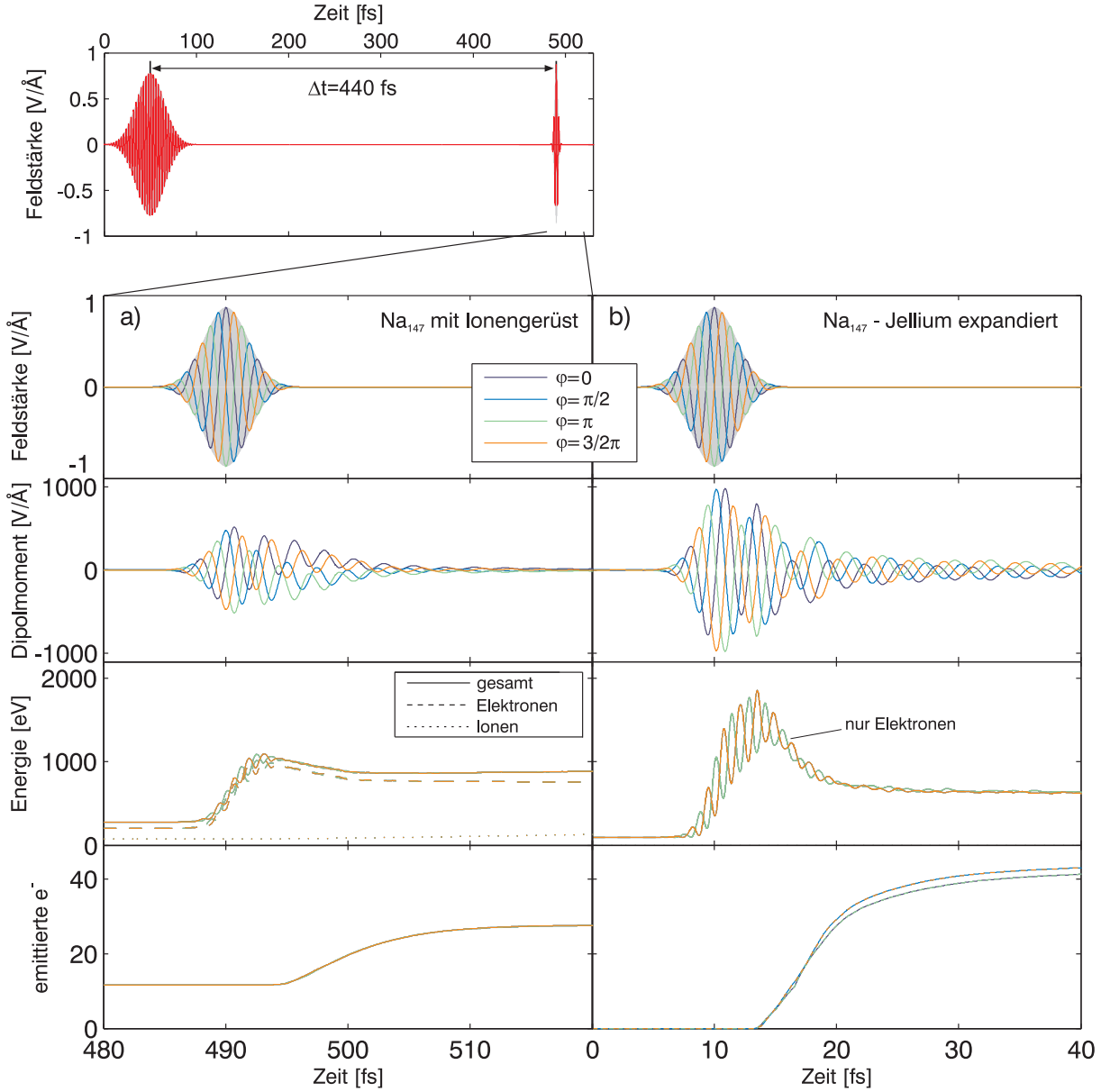


Abbildung 5.5: Anregung von  $\text{Na}_{147}$  mit einem Wenigzyklenpuls ( $\tau = 3$  fs,  $I_0 = 10^{13}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\lambda = 800$  nm).  $\text{Na}_{147}$  mit Ionengerüst a),  $\text{Na}_{147}$  mit Jelliumhintergrund, b). Beide Modellsysteme sind soweit expandiert, so daß die Laserträgerfrequenz resonant an das Oberflächenplasmon koppeln kann.

Vlasov-Schema. Abb. 5.5a zeigt die aus den Vlasov-Läufen resultierenden Zeitabhängigkeiten der kinetischen Energie der Clusterkomponenten und der Ionisation.

Das Dipolmoment als Indikator für die optische Response des Systems weist in allen Fällen eine Maximalamplitude auf, die vergleichbar mit der Anregung des zweiten fs-Pulses in der Vlasov-Simulation von Abb. 4.2 ist. Insgesamt tragen beide aufgezeichneten Observablen eine deutliche Signatur resonanter Anregung. Diese äußert sich insbesondere in der im Vergleich zum ersten nichtresonanten Puls starken Heizung der Elektronen und hoher Ionisation, obwohl



die Fluenz des Wenigzyklenpulses nur 15% der des ersten Pulses beträgt. Die Resultate ähneln stark den Ergebnissen der Resonanzwechselwirkung mit Clustern in den bisher betrachteten, einige zehn Femtosekunden langen Pulsen.

Weiterhin ist die Tatsache bemerkenswert, daß die Lebensdauer des Plasmons größer ist als die Dauer des anregenden Wenigzyklenpulses (auch wenn hier der dämpfende Einfluß der EE-Stöße fehlt). Dieser Umstand könnte in nachfolgenden Untersuchungen genutzt werden, um mit einem weiteren Wenigzyklenpuls und der Variation einer kleinen Pulsverzögerung zu seinem Vorgänger (im Bereich von einigen fs) das Plasmon im Sinne einer kohärenten Kontrolle gezielt zu dämpfen oder zu verstärken. Wegen der starken Abhängigkeit der Elektronenemission von der Amplitude des Plasmons ließen sich aus der Messung der Elektronenemission als Funktion der Verzögerung zwischen den Wenigzyklenpulsen Lebensdauer und Dämpfung des Plasmons bestimmen.

Es stellt sich heraus, daß der gewählte expandierte  $\text{Na}_{147}$ -Cluster nicht optimal als Modellsystem für die bevorstehenden Untersuchungen geeignet ist. Es weist, bedingt durch die vorangehende schwache Anregung, eine sehr inhomogene radiale Ionenverteilung auf, die zu einer starken Verbreiterung des Plasmons führt. Zum anderen gilt es, wie immer, wenn mit einer Untersuchung Neuland betreten wird, wichtige Einflüsse von irrelevanten zu unterscheiden und letztere zunächst auszuklammern. In diesem Sinne soll bei den folgenden Analysen die Ionenstruktur vernachlässigt werden, da sie für die oben genannten grundsätzlichen Fragestellungen nicht von Bedeutung ist. Weiterhin wird auch keine Raumladung aus einer Anfangsionisation benötigt.

Daher soll im weiteren einem ladungsneutralen  $\text{Na}_{147}$ -Jellium als Modellsystem der Vorzug gegeben werden. Die Hintergrundladungsdichte des Jelliumclusters wird durch die Wahl des Radius von  $R = 18,94 \text{ \AA}$  so präpariert, daß seine Plasmonfrequenz mit der verwendeten Photonenenergie von  $\hbar\omega = 1,54 \text{ eV}$  übereinstimmt. Ein Vergleich der Anregung dieses vereinfachten Jellium-Modellsystems mit einem identischen 3fs-Wenigzyklenpuls im Vergleich zum expandierten Cluster mit Ionenstruktur wird in Abb. 5.5b gegeben. Beide Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten. Jedoch steigen das Dipolsignal und die Ionisation durch die schärfere Resonanzbedingung und die fehlende Vorionisation im Vergleich zum Cluster mit Ionenstruktur deutlich an. Die Energieabsorption fällt hingegen wegen des fehlenden Ionenbeitrags zur Dissipation, vgl. Abschn. 4.4, geringer aus.

Interessanterweise ist in beiden Modellen weder bezüglich der kinetische Energie noch der Ionisation eine auffällige CE-Phasenabhängigkeit festzustellen. Lediglich das Dipolsignal zeigt eine Phasenabhängigkeit, die durch den Einschwingvorgang und der nachfolgenden festen Phasenverschiebung des Plasmons von  $+\pi/2$  zur Laserfeldstärke festgelegt wird.

### 5.2.2 Winkel- und energieaufgelöste Elektronenemission

In den letzten Abschnitten wurden vorwiegend interne Eigenschaften des Clustersystems untersucht, die Messungen kaum zugänglich sind. Neben der Betrachtung der Gesamtionisation, die bis hierhin als Maß für die Stärke der Laserwechselwirkung mit dem Cluster herangezogen wurde, ist es auch lohnenswert, die Verteilungen der emittierten Elektronen genauer zu analysieren. Wie in Abb. 5.4 für atomare Systeme gezeigt wurde, können verschiedene Beschleunigungs- und Ionisationsmechanismen anhand der „Fingerabdrücke“, die sie den Energie- und Winkelverteilungen der emittierten Elektronen aufgeprägt haben, identifiziert werden. Zudem sind sie dem Experiment ohne größere Schwierigkeiten zugänglich.

Bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronenemission aus Metallclustern nach Wechselwirkung mit intensiven fs-Laserpulsen weisen darauf hin, daß die Emission wesentlich von der Art der Anregung abhängt. Bei nichtresonanter Anregung sind isotrope und energetisch exponentiell abfallende Verteilungen zu erwarten. Bei resonanter Anregung des Plasmons hingegen werden über einem thermischen Untergrund Elektronen mit hohen Energien vorwiegend in Richtung der Laserpolarisationsachse emittiert [23, 105]. Letzteres wird in [105] mit einem Streuprozess erklärt, bei dem das resonant angeregte Oberflächenplasmon die Emission von schnellen Elektronen treiben kann, s. auch Abschnitt 5.3.1.

Im letzten Abschnitt wurde dargestellt, daß die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen auch mit Wenigzyklenpulsen möglich ist. Daher liegt es nahe, im nächsten Schritt die Elektronenemission aus resonant angeregten Clustern in Wenigzyklenpulsen genauer zu untersuchen.

Dazu wird die Anzahl der aus dem Cluster in das Raumwinkelement  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  und pro Energieintervall  $d\mathcal{E}$  emittierten Elektronen registriert. Der Emissionswinkel  $\theta$  ist auf die Laserpolarisationsachse bezogen. Nach Integration der Verteilungen über den polaren Winkel  $\phi$  hängen die resultierenden Emissionsspektren nur noch von der kinetischen Energie  $\mathcal{E}$  und dem Emissionswinkel  $\theta$  ab. Bei resonanter Anregung des expandierten  $\text{Na}_{147}$ -Clusters mit einem Wenigzyklenpuls ( $\tau = 3$  fs,  $I_0 = 10^{13}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\lambda = 800$  nm) ergeben sich so aus der Auswertung der Elektronenemission die in Abb. 5.6 gezeigten winkel- und energieaufgelösten Spektren.

Die CE-Phase wurde beginnend mit  $\varphi = 0$  in  $\Delta\varphi = \pi/4$ -Schritten erhöht. Wegen der Periodizität der Trägerwelle (Spektren von Pulsen mit CE-Phasen von  $\varphi = x$  und  $\varphi = 2\pi - x$  sind bezüglich ihrer Orientierung vertauscht, aber ansonsten identisch), werden hier nur CE-Phasen im Intervall  $0 \leq \varphi < \pi$  diskutiert. Alle Spektren zeigen im Vergleich zu entsprechenden Ergebnissen für längere fs-Laserpulse [105] eine ungewöhnlich detailreiche, komplexe Struktur.

Das zunächst auffallendste Merkmal aller Spektren ist eine Struktur (A), die ihrer Keulenform nach an die Abstrahlcharakteristik eines Dipols erinnert und in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung ( $\theta = 0, \pi$ ) maximale Energien von etwa 40 eV erreicht, Abb. 5.6a. Außerdem ist ein etwas schwächer ausgeprägtes „Halo“ (B) zu erkennen, der noch stärker entlang der Polarisationsachse ausgerichtet ist und die schnellsten Elektronen mit kinetischen Energien von etwa 70 eV enthält. Weitere Emissionskeulen (C) decken mit Energien bis zu 35 eV einen größeren Winkelbereich ab.

Die Intensität innerhalb jeder dieser charakteristischen Strukturen weist eine starke Abhängig-

keit von der jeweiligen CE-Phase auf. Beispielsweise ist in Abb. 5.6a, ( $\varphi = 0$ ), ein prägnanter Peak des „Halo“-Merkmals (B) in Vorwärtsrichtung bei 50 eV zu erkennen. Im nächsten Bild, Abb. 5.6b, hat sich der Peak mit wachsender CE-Phase ( $\varphi = \pi/4$ ) zu einer höheren Energie von 60 eV verschoben. Bei  $\varphi = \pi/2$  erreicht er noch höhere Energien, während seine Intensität nachläßt, Abb. 5.6c. Bei der letzten dargestellten CE-Phase ( $\varphi = 3/4\pi$ ), ist er nahezu vollständig verschwunden, Abb. 5.6d. Ein vergleichbares Verhalten zeigen alle genannten charakteristischen Strukturen als Funktion der CE-Phase, die genaue Identifikation allerdings wegen der relativ großen Schrittweite von  $\Delta\varphi = \pi/4$  schwierig. Bei einer stark verringerten Schrittweite  $\Delta\varphi$  wird die Auswertung der Spektren in der bisher gezeigten Form allerdings sehr aufwendig und unübersichtlich.

Es ist daher sinnvoll, die Komplexität der Spektren zu reduzieren, indem nur die relevanten Merkmale der Emission dargestellt werden. Da diese hier hauptsächlich entlang der Polarisationsachse auftreten, wird die Elektronenverteilung innerhalb eines kleinen Winkelbereichs entlang beider Richtungen der Polarisationsachse nur als Funktion der Energie und der CE-Phase aufgezeichnet. Eine entsprechende Darstellung der emittierten Elektronen aus dem expandierten Jellium innerhalb eines Konus mit einer Öffnung von  $\theta_{\max} = 20^\circ$  zeigt Abb. 5.7b. Dabei entspricht die positive Energieachse der Emission in Vorwärtsrichtung ( $\theta = 0$ ), die negative Achse der Emission in Rückwärtsrichtung ( $\theta = \pi$ ). In Abb. 5.7b fallen sofort die frontähnlichen Merkmale mit schwach gekrümmtem Verlauf und bogenförmigem Verlauf ins Auge. Beide zeigen einen glatten, systematischen Verlauf mit wachsender CE-Phase. Bei einer CE-Phase von

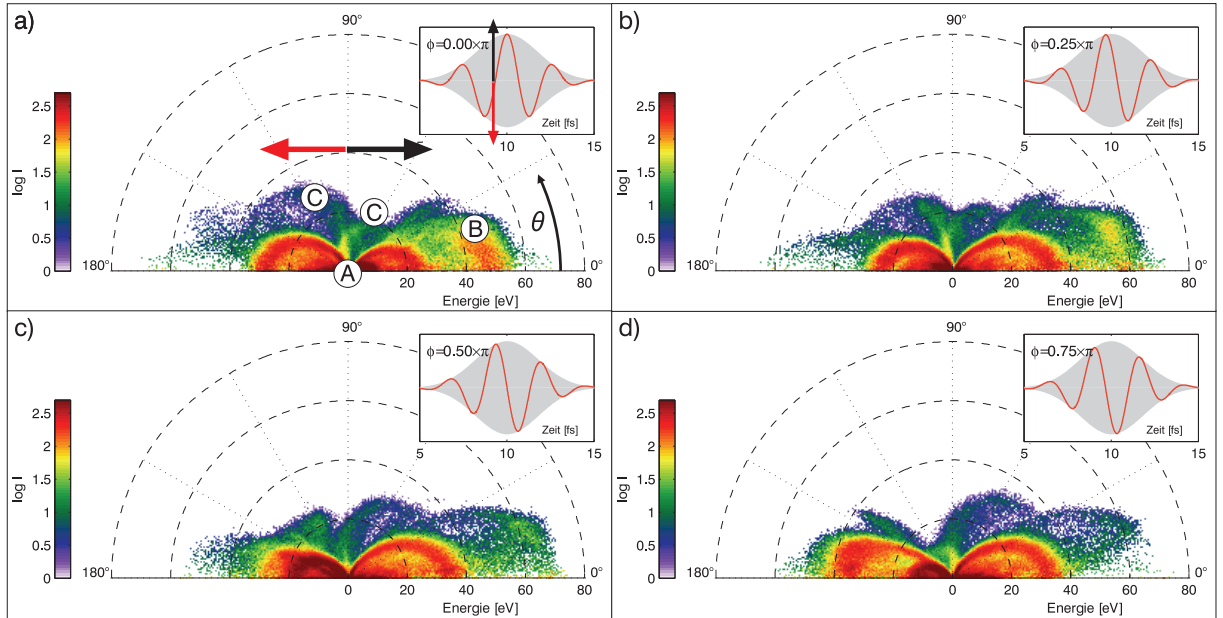


Abbildung 5.6: Elektronenemission eines expandierten  $\text{Na}_{147}$ -Jelliumclusters nach resonanter Anregung mit einem Wenigzyklenpuls ( $\tau = 3$  fs,  $I_0 = 10^{13}$  Wcm $^{-2}$ ,  $\lambda = 800$  nm). Die CE-Phase wurde ausgehend von  $\varphi = 0$  in  $\Delta\varphi = \pi/4$ -Schritten erhöht a) – d). Die Pfeile in a) markieren die Zuordnung der Polarisationsachse des Laserfeldes zum Emissionswinkel  $\theta$ . Die Erklärung der Markierungen (A)-(C) in Teilabb. a) erfolgt im Text.

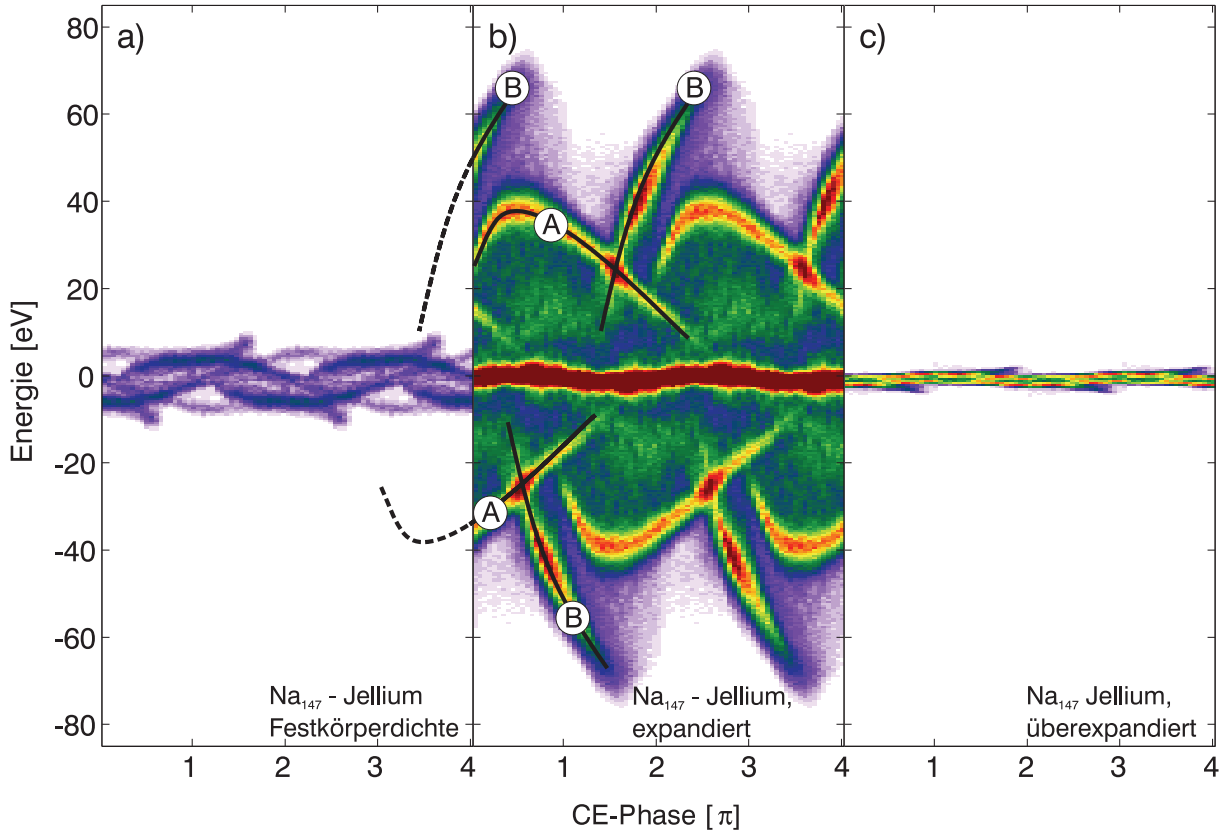


Abbildung 5.7: Reduziertes Emissionspektrum von verschiedenen  $\text{Na}_{147}$ -Jelliumsystemen bei Wechselwirkung mit einem Wenigzyklenpuls ( $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ ). Überkritische Anregung von  $\text{Na}_{147}$ -Jellium mit einer Hintergrunddichte von  $n_0 = 2,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  - a), resonante Anregung von  $\text{Na}_{147}$ -Jellium ( $n_0 = 5,2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) - b) sowie unterkritische Anregung von  $\text{Na}_{147}$ -Jellium ( $n_0 = 9,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) - c).

$\varphi = 0$  kann durch einen Vergleich mit Abb. 5.6a die bogenförmige Front dem Merkmal (A) zugeordnet werden, während die schwach gekrümmte Front bei höheren Energien zu Merkmal (B) gehört. Die Überhöhung der Verteilungsintensität in den Kreuzungspunkten von (A) und (B) bei  $\varphi = \pi/2, 3\pi/2$  läßt als Ursache zwei sich überlagernde, unabhängige Emissionsprozesse vermuten.

Weiterhin zeigt Abb. 5.7b, wie groß der Einfluß der Resonanzkopplung zwischen Laserfeld und Plasmon auf die Erzeugung schneller Elektronen ist. Zum Vergleich wurden mit dem 800nm-Wenigzyklenpuls ein  $\text{Na}_{147}$ -Jellium mit Festkörperdichte, Abb. 5.7a, sowie ein überexpandiertes  $\text{Na}_{147}$ -Jelliumsystem mit einem Hintergrundradius von  $R = 33 \text{ Å}$  angeregt, Abb. 5.7c. In beiden Fällen sind die maximalen Elektronenenergien weitaus kleiner als bei der resonanten Anregung in 5.7b.

Mit den bisher gewonnen Erkenntnissen ist es noch nicht befriedigend gelungen, die Form der verschiedenen Merkmale in den reduzierten Spektren mit bestimmten Emissionsmechanismen in Verbindung zu bringen. Dies motiviert die Suche nach und die Identifikation von Beschleunigungsprozessen, die für die komplexen Spektren verantwortlich sein können.

## 5.3 Beschleunigung von Elektronen im Cluster

### 5.3.1 Modelle zur Elektronenbeschleunigung

Die Dynamik eines freien Elektrons in einem nichtrelativistischen, zeitlich begrenzten Laserfeld ist gekennzeichnet durch eine Quiverbewegung, die dem elektrischen Feld unmittelbar folgt. Seine mittlere Energie während des Pulses ist durch das ponderomotorische Potential  $U_P$  gegeben. Nach dem Ende des Laserpulses ist sein Impuls wieder so groß wie vor Eintreffen des Pulses. Wegen der Unmöglichkeit gleichzeitiger Energie- und Impulserhaltung ohne die Anwesenheit eines externen Potentials kann vom Elektron effektiv keine Energie aus dem Laserfeld aufgenommen werden.

Hingegen genügt die Anwesenheit eines isolierten Ions in der Reichweite eines Elektrons, um unter günstigen Umständen Energie aus dem Laserfeld zu absorbieren. Diese Absorption ist in der Plasmaphysik als inverse Bremsstrahlung bekannt. Auch mit Unterstützung von ausgedehnten, finiten Potentialen können Streuprozesse zur Beschleunigung von Elektronen im Laserfeld führen. Zur Erklärung der Beschleunigung von Elektronen in laserangeregten Clustern wurden zwei Modelle vorgeschlagen, die beide darauf basieren, einem treibenden Laserfeld als Energiereservoir unter Beteiligung eines räumlich ausgedehnten Potentials Energie zu entziehen.

#### Beschleunigung durch Streuung am statischen Potential

Grundlage eines von Saalman und Rost [106] vorgeschlagenen Beschleunigungsmechanismus ist die phasenrichtige Beschleunigung eines Elektrons beim Durchgang durch ein attraktives Potential, daß beispielsweise durch eine Raumladung hervorgerufen werden kann. In ihrem Modell wird das Clusterpotential als Kastenpotential mit der Tiefe  $V$  idealisiert, Abb. 5.8.

Das betrachtete Elektron befindet sich zuerst außerhalb des Kastenpotentials und tritt zum Zeitpunkt  $t_i$  mit dem Impuls  $p_i$  in das Potential ein. Es erfährt eine stoßartige Beschleunigung auf den Impuls  $p_f$ , seine kinetische Energie wird um  $V$  erhöht. Unter der Voraussetzung, daß das Laserfeld zum Zeitpunkt  $t_i$  Null war, kann das Elektron bis zum Ende des Laserhalbzyklus  $t_f$  unter Erhöhung seiner Einteilchenenergie beschleunigt werden. Wenn die Breite des Potentials optimal gewählt wird, tritt das Elektron gerade zum Zeitpunkt  $t_f$  aus dem Potential aus. Es verliert dann wieder den Betrag  $V$  an kinetischer Energie, nimmt aber einen Nettogewinn an Einteilchenenergie mit.

#### Beschleunigung durch Streuung am dynamischen Potential

Auch durch die dynamische Änderung des effektiven Clusterpotentials können Elektronen beschleunigt werden. Dazu wird vereinfachend ein Metallkugel-Modell des Clusters mit jeweils gleich großen und ungleichnamig geladenen Kugeln für das Ionensystem und das Elektronensystem angenommen. Der Ionenhintergrund sei fest im Raum verankert und das Elektronensystem oszilliere im Feld einer resonanten Anregung mit der Miefrequenz. Der örtliche Verlauf des resultierenden Polarisationspotentials ist für verschiedene Auslenkungen der Elektronen in Abb. 5.9 als schwarze Kurve eingezeichnet. Aufgrund der Resonanz tritt eine

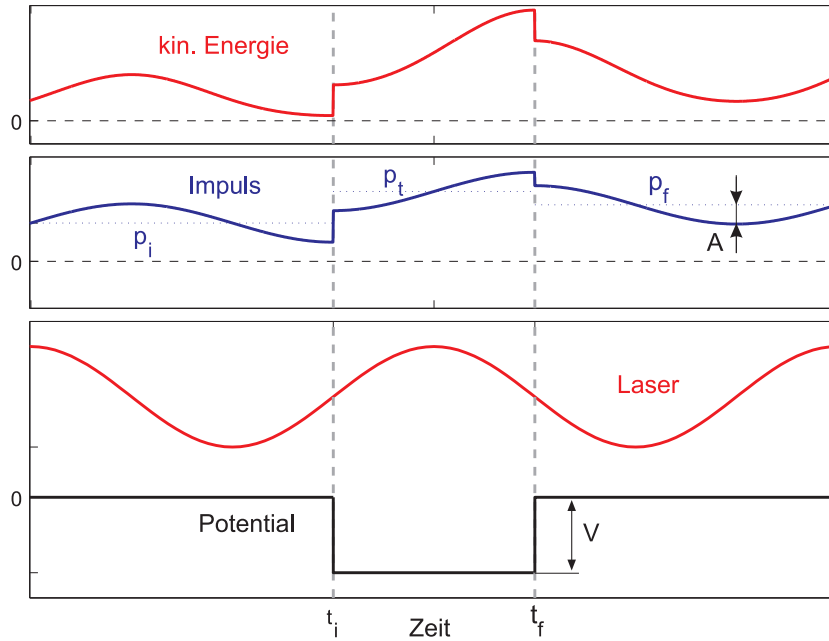


Abbildung 5.8: Schema der laserassistierten Beschleunigung von Elektronen im statischen Potential, nach [106].

Phasenverschiebung von  $+\pi/2$  zwischen dem Laserfeld und der Auslenkung des Elektronensystems auf, wobei die Elongation des Plasmons bei einer Laserphase von  $\phi = -\pi/2$  maximal wird, Abb. 5.9, links. Nun wird ein Elektron betrachtet, das selbst nicht an der kollektiven Schwingung teilnimmt und vor dem betrachteten Prozeß auf die linke Seite des Clusters gelangt ist. Es wird im Potentialgradienten bis an den Clusterrand beschleunigt. Aufgrund der dynamischen Natur des Polarisationspotentials kehrt es beim Eintritt des Elektrons in den Cluster sein Vorzeichen um, so daß das Elektron im Clusterinneren im Potentialgradienten weiterbeschleunigt werden kann, s. Abb. 5.9, Mitte. Erreicht das Elektron die gegenüberliegende Seite des Clusters, erlaubt ein erneuter Vorzeichenwechsel des Polarisationspotentials eine dritte

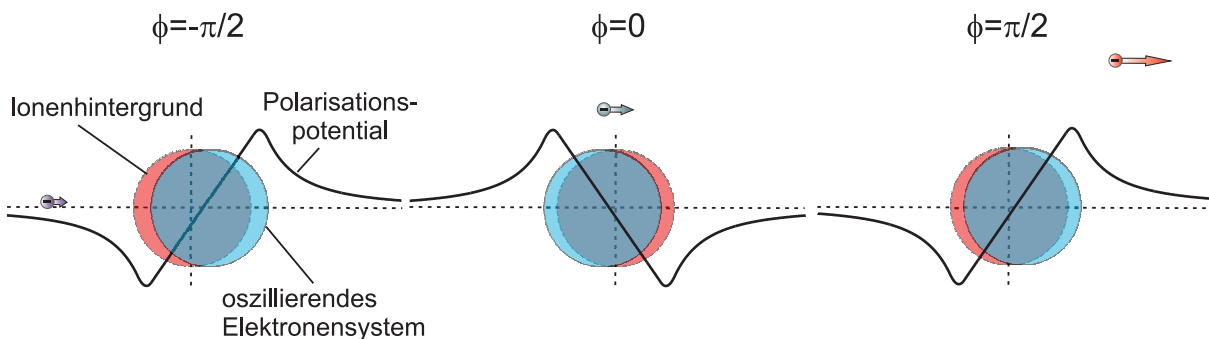


Abbildung 5.9: Schema der vom Polarisationsfeld unterstützten Beschleunigung von Elektronen durch Streuung im Metallcluster (SPARC). Oben ist die instantane Phase des Laserfeldes  $\phi = \omega t + \varphi$  angegeben.

Beschleunigungsphase. Für eine optimale Trajektorie ergeben sich somit drei aufeinanderfolgende Beschleunigungsphasen. Neben dieser Betrachtung der Geschwindigkeit innerhalb des Beschleunigungsprozesses kann die Dynamik zweckmäßiger im Bild der Einteilchenenergie erfaßt werden. Hierbei kommt die Tatsache zum Tragen, daß sich die Einteilchenenergie mit der lokalen zeitlichen Ableitung des Polarisationsfeldes ändert<sup>5</sup>. Für das in Abb. 5.9 skizzierte Szenario ist die zeitliche Änderung des Polarisationsfeldes am Ort des Elektrons immer größer oder gleich Null. Dabei ist die Zunahme der Einteilchenenergie beim Eintreten in den Cluster und beim Verlassen des Clusters jeweils maximal und verschwindet beim Durchgang durch das Zentrum des Clusters. Daraus ergeben sich im Gegensatz zur obigen Betrachtung der Geschwindigkeit zwei aufeinanderfolgende Phasen, in denen die Einteilchenenergie zunimmt. Die erreichbaren Energien hängen einerseits von der Stärke des Dipolmoments ab, zum anderen in ganz empfindlicher Weise von den „richtigen“ Anfangswerten von Ort und Impuls des Elektrons. Dieser SPARC<sup>6</sup>-Beschleunigungsprozeß wurde von Fennel et al. [56, 105] zur Erklärung der Emission schneller Elektronen aus resonant angeregten Metallclustern vorgeschlagen.

In Abb. 5.10 wird ein Eindruck von der Signatur in der Einteilchenenergie eines Elektrons vermittelt, das einen SPARC-Prozeß nach Anregung durch einen resonant einkoppelnden Wenigzyklenpuls durchläuft. Dazu wurde eine Molekulardynamiksimulation eines derartig beschleunigten Elektrons in einem expandierten Metallkugel-Modell für Na<sub>147</sub> mit einer realistischen, resonanten Laseranregung durchgeführt ( $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\varphi = 0,7\pi$ ). Das Elektron hält sich anfangs am linken Clusterrand auf und wird etwa ab dem Zeitpunkt  $t = 11 \text{ fs}$  durch den gesamten Cluster beschleunigt, Abb. 5.10, unten. Wie vorhergesagt, absorbiert das Elektron in der Nähe der Clusterrandes jeweils Energie aus dynamischen Änderung des Polarisationspotentials bei  $t \approx 11,5 \text{ fs}$  und  $t \approx 13 \text{ fs}$ , während dazwischen, wenn das Polarisationspotentials das Vorzeichen wechselt, keine Absorption auftritt, Abb. 5.10, Mitte. Zusätzlich zur Einteilchenenergie ist ihre Ableitung eingezeichnet, die eine charakteristische Doppelppeak-Struktur beim Passieren des Elektrons durch den Cluster aufweist.

### 5.3.2 Energie eines Elektrons im zeitabhängigen Potential

In einem letzten Zwischenschritt hin zur Identifikation der beschriebenen Beschleunigungsmechanismen aus Simulationsdaten soll eine Methode zur zeitabhängigen Analyse der Elektronenenergie vorgestellt werden. Sie erlaubt eine Unterscheidung zwischen der Energieabsorption aus dem Laserfeld und der Absorption aus einem zeitabhängigen externen Potential. Dazu wird die zeitliche Entwicklung der Energie in einem Einteilchenbild betrachtet. Die auf ein Elektron wirkende Kraft wird allgemein in die Lorentzkraft<sup>7</sup> und den Gradienten eines externen Potentials  $V$  zerlegt, letzteres beschreibt die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen und Ionen. Die für das semiklassische Modell relevante Einteilchenhamiltonfunktion hat dann in

<sup>5</sup>Für ein zeitunabhängiges externes Potential ist die Einteilchenenergie eine Konstante.

<sup>6</sup>Surface Plasmon Assisted Rescattering in Clusters

<sup>7</sup>der  $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ -Term kann in dem hier betrachteten nichtrelativistischen Bereich vernachlässigt werden.

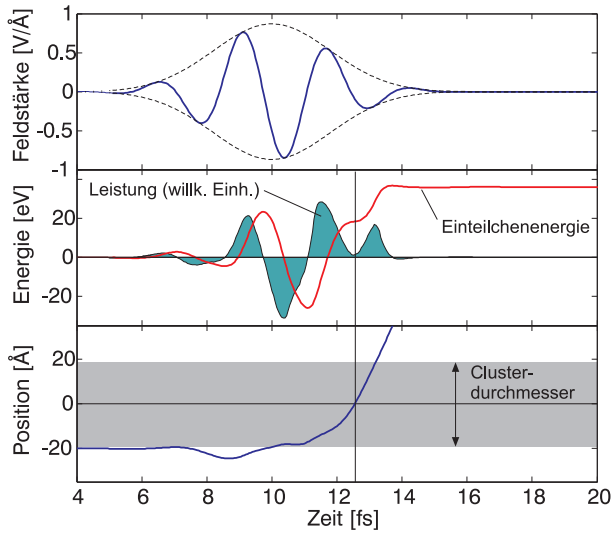


Abbildung 5.10: SPARC-Beschleunigung eines Elektrons in einem expandierten  $\text{Na}_{147}$ -Metallkugel-Modell nach Anregung mit einem resonant anregenden Wenigzyklenpuls ( $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ ,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\varphi = 0,7\pi$ ). Verlauf des Laserfeldes oben, Einteilchenenergie und absorbierte Leistung Mitte, Ortskoordinate unten. Die absorbierte Leistung zeigt eine charakteristische Doppelppeak-Struktur, während das Elektron durch den Cluster beschleunigt wird.

Coulombbeziehung die Form

$$H(t) = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m_e} + q\phi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t), \quad (5.3)$$

wobei  $\mathbf{p}$  den generalisierten Impuls des Teilchens bezeichnet und das Skalarpotential  $\phi$  und das Vektorpotential  $\mathbf{A}(t)$  im allgemeinen über die Beziehung

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad (5.4)$$

mit der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  verknüpft sind. Die Aufteilung des elektromagnetischen Feldes zwischen dem Vektor- und dem Skalarpotential ist nicht von vornherein festgelegt, sondern kann mit einer beliebigen Funktion  $u(\mathbf{r}, t)$  willkürlich erfolgen, solange die Transformationsgleichungen

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla u(\mathbf{r}, t), \quad (5.5)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial u}{\partial t} \quad (5.6)$$

erfüllt sind, da die Maxwell-Gleichungen invariant gegenüber Transformationen dieser Art sind. Wie in Anhang B gezeigt wird, ist die Hamiltonfunktion selbst jedoch sehr wohl abhängig von der vorgenommenen Eichung. Insbesondere kann damit der Wert der zeitabhängigen Hamiltonfunktion im allgemeinen kein Maß für die Energie sein. Hier stellt sich die Frage nach einer Reformulierung der Energie bzw. nach einer Eichung, in der Hamiltonfunktion und Energie übereinstimmen. Ihr wird in Anhang B nachgegangen. Im Ergebnis zeigt sich, daß nur in der Coulomb-Eichung, in welcher ein quellenfreies elektromagnetisches Feld ausschließlich durch das Vektorpotential ausgedrückt wird, der Wert der Hamiltonfunktion mit der Energie identisch



ist:

$$\mathcal{E}(t) = H_C(t) = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_C)^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}, t). \quad (5.7)$$

Damit ist im Hinblick auf die Beschleunigung von Elektronen durch das Feld  $\mathbf{E} = -\partial\mathbf{A}_C/\partial t$  und das Potential  $V(\mathbf{r}, t)$  die zeitliche Änderung von  $\mathcal{E}(t)$  von Interesse<sup>8</sup>. Die Ableitung von (5.7) nach der Zeit liefert dann:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{E}(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_C)^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}, t) \right), \\ &= \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A}_C)}{m_e} (\dot{\mathbf{p}} - q\dot{\mathbf{A}}) + \dot{\mathbf{r}} \nabla V(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial V(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \\ &= \dot{\mathbf{r}} (-\nabla V(\mathbf{r}, t) + q\mathbf{E}) + \dot{\mathbf{r}} \nabla V(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial V(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \\ &= q\mathbf{E}\dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial V(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

In einem Zwischenschritt wurde die Beziehung  $\dot{\mathbf{r}} = (\mathbf{p} - q\mathbf{A}_C)/m_e$  ausgenutzt, für Details s. Anhang B. Damit beschreibt der erste Term in (5.8) den Energieaustausch mit dem Laserfeld und der zweite den mit dem effektiven Potential der Umgebung. Im allgemeinen ist die Frage nach dem Wert der Energie in wechselwirkenden zeitabhängigen Systemen nicht trivial und sowohl für klassische [107] als auch Quantensysteme [108] immer noch aktueller Forschungsgegenstand.

Bei Anwendung von (5.8) auf die Elektronenbeschleunigung in Clustern kann erstens der direkte Energieaustausch mit dem Laserfeld  $\dot{\mathcal{E}}_{\text{dyn}} = q\mathbf{E}\dot{\mathbf{r}}$  als laserassistierter Streuprozess am statischen (Raumladungs-)Potential aufgefaßt werden - im folgenden wird er als Streuung am statischen Potential bezeichnet. An dieser Stelle sei bemerkt, daß der  $\dot{\mathcal{E}}_{\text{dyn}}$ -Term auch den trivialen Anteil der Quiver-Bewegung enthält. Zweitens kann ein Energieaustausch  $\dot{\mathcal{E}}_{\text{dyn}} = \partial V(\mathbf{r}, t)/\partial t$  durch die zeitliche Änderung des externen Potentials erfolgen. Dieses kann hier mit dem Polarisationsfeld des Clusters identifiziert werden, und der entsprechende Absorptionsmechanismus wird damit als polarisationsfeldassistierte Streuung des Elektrons bezeichnet. Eine charakteristische Variante ist der in Abschn. 5.3.1 beschriebene SPARC-Effekt. Die vorgestellte Analyse-methode ist nicht auf die Betrachtung von Wenigzyklenpuls-Szenarien beschränkt, sondern läßt sich selbstverständlich auch auf die Auswertung der in Kapitel 4 betrachteten Anregungen mit fs-Laserpulsen anwenden.

### 5.3.3 Zeitaufgelöste Analyse der Elektronenbeschleunigung

Hier soll nun schließlich eine genauere Untersuchung der Trajektorien von Elektronen aus einem interessierenden CE-Phasen- und Energieintervall der reduzierten Spektren vorgenommen werden. Dies ermöglicht eine mikroskopische Analyse der zugrundeliegenden Beschleunigungsprozesse. Die Untersuchung kann nun Nutzen aus den Informationen über typische

<sup>8</sup>Für eine nicht explizit zeitabhängige Hamiltonfunktion ist die Energie konstant.

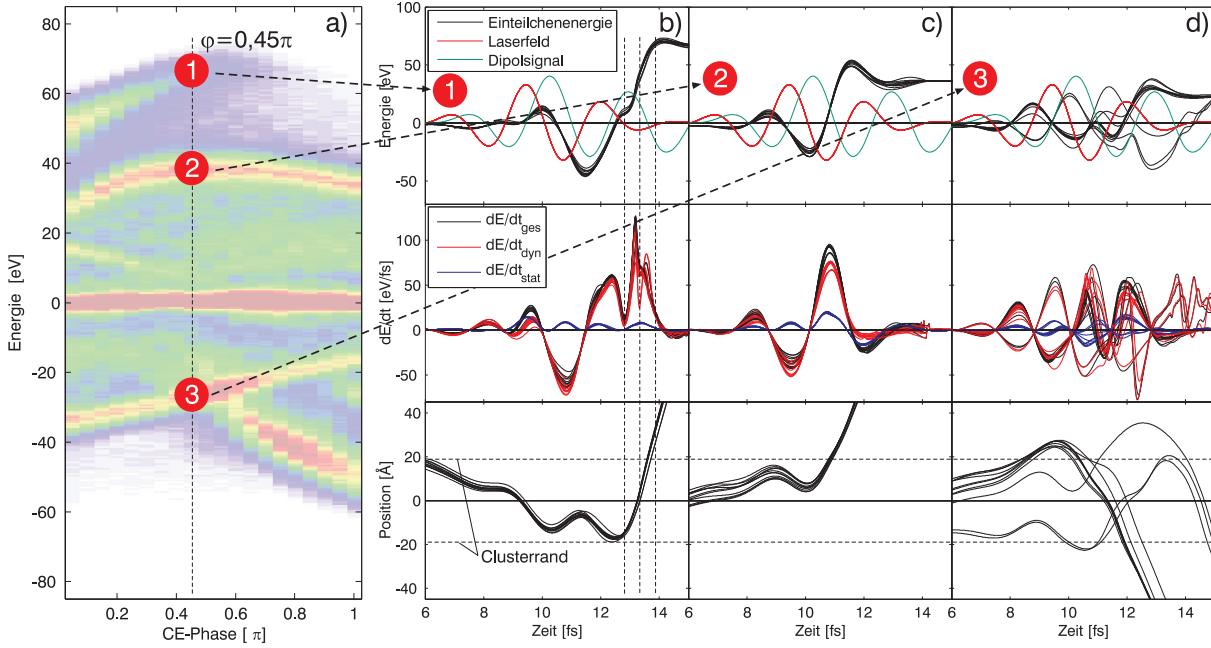


Abbildung 5.11: Verfolgung der Trajektorien von ausgewählten Elektronengruppen (1),(2) und (3) aus dem reduzierten Emissionsspektrum, a). Die Teilabbildungen b) – d) sind den Gruppen (1) – (3) zugeordnet. Zeitentwicklung der Einteilchenenergie und Verlauf von Laserfeld und Dipolmoment, obere Reihe. Gesamtleistungsaufnahme sowie Beiträge der Streuung am statischen Potential  $\dot{E}_{\text{stat}}$  und der Streuung am dynamischen Polarisationspotential  $\dot{E}_{\text{dyn}}$ , mittlere Reihe. Zeitentwicklung der Ortskoordinate in Laserpropagationsrichtung, untere Reihe. Der Clusterrand wird durch horizontalen gestrichelten Linien markiert. Senkrechte gestrichelte Linien zeigen in Teilabb. a) das Einsetzen der SPARC-Beschleunigung, das Minimum in der Energieabsorption bei Durchqueren der Clustermitte und den Abschluß der Beschleunigung nach Verlassen des Clusters an.

SPARC-Signaturen und der vorstehenden Energieabsorptionsanalyse ziehen. Im einzelnen wird die Vorgeschichte der bei der CE-Phase  $\varphi = 0,45\pi$  emittierten Elektronen aus den Gruppen (1),(2) und (3) untersucht, die den zuvor in Abb. 5.7 markierten Strukturen (A) und (B) angehören, Abb. 5.11a. Die Gruppen wurden wie folgt ausgewählt: Zu Gruppe (1) gehören die schnellsten Teilchen aus Struktur (B), in Gruppe (2) sind nur Elektronen aus Struktur (A) vertreten und Gruppe (3) enthält Elektronen aus dem gemeinsamen Kreuzungspunkt von (A) und (B). Aus jeder Gruppe wurden die Trajektorien der jeweils zehn schnellsten Teilchen ausgewählt und in einem Intervall von  $t = 6 - 15$  fs dargestellt, 5.11b – d. Die obere Reihe der Abb. 5.11b – d zeigt die instantane Einteilchenenergie und als Referenz die zeitlichen Verläufe von Laserfeldstärke und Dipolmoment. Darunter sind die Beiträge der absorbierten Leistung aus dem Polarisationspotential  $\dot{E}_{\text{dyn}}$  und dem statischen Potential  $\dot{E}_{\text{stat}}$  dargestellt. Die untere Reihe zeigt die Ortskoordinate der Elektronen in Propagationsrichtung des Laserpulses. Zunächst sollen die Trajektorien der Teilchen aus Gruppe (1) untersucht werden, Abb. 5.11b. Auffallend ist, daß die Kurven von Einteilchenenergie und Ortskoordinate für alle Teilchen nahezu übereinanderliegen. Die Teilchen der Gruppe (1) unterliegen nach dem Anschwingen

des Plasmons ab etwa  $t = 12$  fs dem gleichen Absorptionsprozeß, der sie, startend vom linken Clusterrand, durch den ganzen Cluster führt und nach der Emission auf der gegenüberliegenden Seite bei etwa  $t = 14$  fs endet (Abb. 5.11b – unten). Die absorbierte Leistung weist unterdessen zwei Peaks mit einem dazwischen liegenden Minimum bei  $t \approx 13$  fs auf (5.11b – Mitte). Die senkrechten gestrichelten Linien markieren links den Beginn und rechts das Ende des Beschleunigungsprozesses sowie die Linie in der Mitte den Zeitpunkt für den Durchgang der Elektronen durch das Clusterzentrum und das Minimum in der Energieabsorption. Die Verläufe beider Observablen entsprechen der Signatur, die SPARC-beschleunigte Elektronen auszeichnen.

Im Gegensatz zu den Teilchen der Gruppe (1) verlassen die Teilchen der Gruppe (2) nach der Beschleunigung den Cluster zur gleichen Seite, auf der sie sich vor Beginn des Beschleunigungsprozesses aufhielten, Abb. 5.11c – unten. Der Verlauf der absorbierten Leistung der Teilchen in Gruppe (2) ist typisch für eine Quiverbewegung. Nur während des Vorzeichenwechsels des Polarisationsfeldes bei  $t = 11$  fs, angezeigt durch den Nulldurchgang des Dipolmomentes, durchlaufen die Elektronen beim Verlassen des Clusters eine Beschleunigungsphase. Sie ist der temporären Leistungsaufnahme während der Quiverbewegung überlagert und daher weniger klar zu identifizieren.

Die Teilchen der Gruppe (3) werden auf der anderen Seite des Clusters emittiert und durchlaufen offensichtlich zwei unterschiedliche, zeitlich verschobene Beschleunigungsprozesse, Abb. 5.11d. Allen Teilchen der Gruppe (3) ist gemeinsam, daß sie während des Beschleunigungsprozesses den gesamten Cluster durchqueren. Bei den spät ( $t \approx 15$  fs) emittierten Elektronen ist eine Doppelpeak-Signatur in der Leistungsaufnahme klar zu erkennen, bei den früher emittierten ist sie durch die anderen Trajektorien verdeckt. Die Energieabsorption aller Teilchen dieser Gruppe läßt sich auf den SPARC-Effekt zurückführen. Trotz ihrer unterschiedlichen Emissionszeitpunkte werden sie schließlich auf dieselbe Energie fokussiert. Damit wird die These erhärtet, daß die hohe Zahl von Elektronen, die am Kreuzungspunkt der Merkmale (A) und (B) im reduzierten Spektrum vorzufinden sind, durch die durch Beiträge von zeitlich verschiedenen Emissionsereignissen verursacht werden.

Die Analyse der Energieabsorption aller drei Teilchengruppen zeigt, daß der SPARC-Effekt für die höchsten erreichten Energien verantwortlich ist, Abb. 5.11b, Gruppe (1). Bei nicht-optimalen Startbedingungen oder geringeren Dipolamplituden (späte Emission) kann die SPARC-Beschleunigung ebenfalls wirksam sein, führt aber zu kleineren Energien, Abb. 5.11d, Gruppe (3). Daneben sind auch Absorptionsmechanismen des Polarisationsfeldes effektiv, die im Bild der Einteilchenenergie nicht wie der SPARC-Effekt zwei Phasen umfassen, sondern nur eine, Abb. 5.11c, Gruppe (2). Für alle hier betrachteten Fälle spielt die Energieabsorption durch laserassistierte Streuung am statischen Potential aufgrund der moderaten Ionisation und des resultierenden schwachen statischen Raumladungspotentials eine untergeordnete Rolle, blaue Kurven, Abb. 5.11b – d, Mitte.

Die vorstehend durchgeführten Analysen der Trajektorien einzelner Elektronen können selbstverständlich auch für alle Elektronen des Clustersystems durchgeführt werden. Damit kann eine Aussage zu der Wichtigkeit der beiden hier unterschiedenen Absorptionsprozesse getroffen

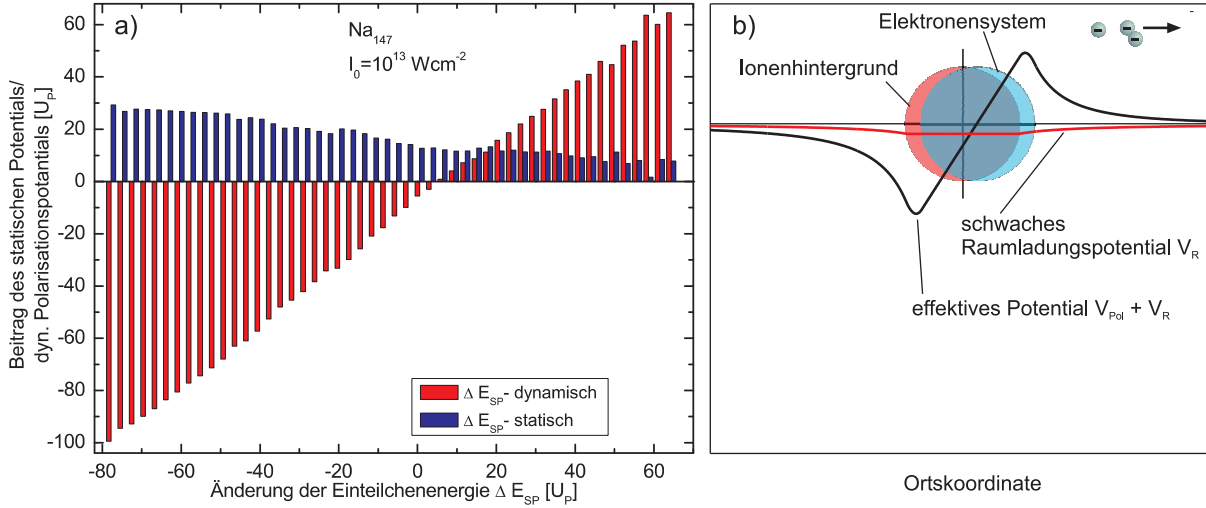


Abbildung 5.12: Zerlegung der absorbierten Einteilchenenergie von  $\text{Na}_{147}$  nach Anteilen aus der Beschleunigung im Polarisationsfeld und dem Laserfeld (resonante Anregung,  $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ ), a). Der Beitrag des Polarisationspotentials zur Elektronenbeschleunigung ist groß gegenüber dem Beitrag des schwachen statischen Raumladungspotentials (schematische Darstellung), b).

werden.

So ergibt eine globale Analyse der absorbierten Energie aller Elektronen (auch der im Clusterpotential gebundenen) des bereits länger betrachteten Falles (resonante Anregung des  $\text{Na}_{147}$ -Jelliumclusters mit einem 3 fs-Puls) das in Abb. 5.12a dargestellte Ergebnis. Hier wurde die absorbierte Einteilchenenergie  $\Delta \mathcal{E}_{\text{SP}}$  in die Beiträge aus dem Laserfeld  $\Delta \mathcal{E}_{\text{stat}}$  und dem Polarisationsfeld  $\Delta \mathcal{E}_{\text{pol}}$  zerlegt. Die Energien sind zur besseren Vergleichbarkeit mit Pulsen anderer Intensität als Vielfaches des ponderomotorischen Potentials  $U_P$  angegeben. Bei dem hier verwendeten Puls mit einer moderaten Intensität  $I_0 = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  und  $\lambda = 800 \text{ nm}$  beträgt das  $U_P = 0,60 \text{ eV}$ .

Es zeigt sich, daß die aus dem Laserfeld absorbierte Energie  $\Delta \mathcal{E}_{\text{stat}}$  sich nahezu gleichmäßig über das ganze Spektrum der Einteilchenenergien erstreckt und stets positiv ist. Im Gegensatz dazu verteilt die Absorption aus dem Polarisationsfeld  $\Delta \mathcal{E}_{\text{pol}}$  Energie um: Viele Elektronen werden gebremst und können den Cluster nicht verlassen, andere Elektronen absorbieren viel Energie und werden emittiert. Alle sehr schnellen Elektronen ( $\Delta \mathcal{E}_{\text{SP}} > 50U_P$ ) durchlaufen den SPARC-Prozeß und verdanken über 80% ihrer absorbierten Energie der Beschleunigung im Polarisationsfeld. Der geringe Einfluß des statischen Feldes ergibt aus der geringen Gesamtionisation und resultierenden Ausbildung eines relativ flachen und damit ineffektiven Raumladungspotentials, Abb. 5.13b.

In Abb. 5.13a zeigt die Tendenz, mit der sich die Aufteilung der absorbierten Energie ändert, wenn die Laserintensität erhöht wird. Hier wurde ein Simulationslauf mit einem Wenigzyklenpuls einer Intensität von  $I_0 = 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$  und ansonsten unveränderten Parametern durchgeführt. Das zugehörige ponderomotorische Potential beträgt  $U_P = 5,98 \text{ eV}$ . Die verstärkte Ionisation führt zu einer deutlich stärkeren Raumladung, die sich nun effektiv an der Beschleunigung

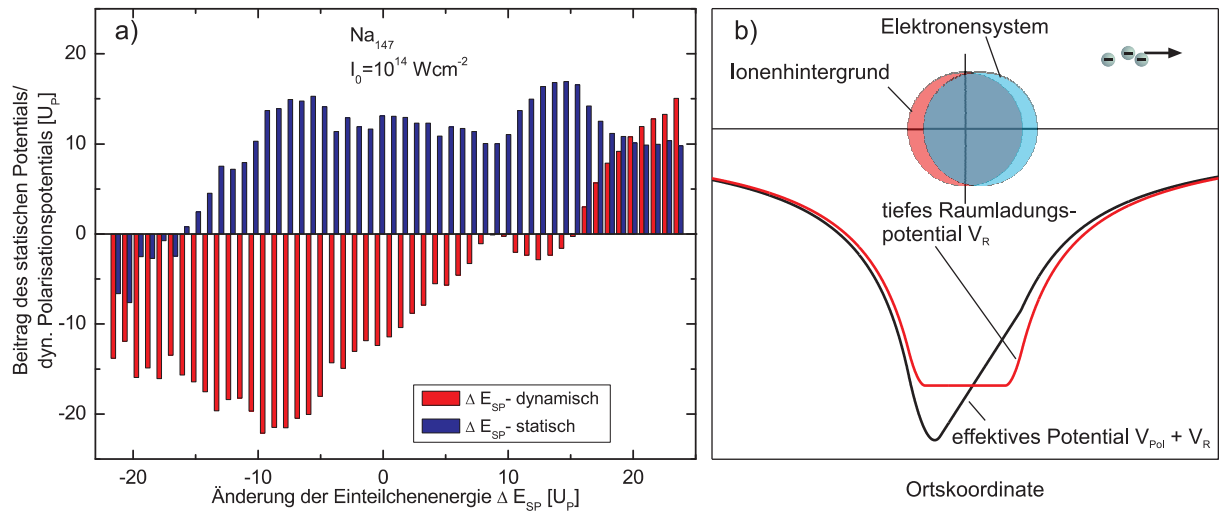


Abbildung 5.13: Zerlegung der absorbierten Einteilchenenergie von  $Na_{147}$  nach Anteilen aus der Beschleunigung im Polarisationsfeld und dem Laserfeld (resonante Anregung,  $I_0 = 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ,  $\tau = 3 \text{ fs}$ ), a). Der Beitrag des Polarisationspotentials zur Elektronenbeschleunigung tritt gegenüber dem Beitrag des durch stärkere Ionisation vertieften statischen Raumladungspotentials zurück (schematische Darstellung), b).

von Elektronen beteiligen kann, während der Einfluß des Polarisationspotentials geringer wird, Abb. 5.13b. Bei starken Raumladungen infolge einer ansteigenden Ionisation ist damit zu erwarten, daß der Einfluß der Streuung am statischen Potential auf die Elektronenbeschleunigung immer dominierender wird.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der nichtlinearen optischen Response von kleinen Metallclustern bei Anregung mit Femtosekundenlaserpulsen moderater Intensität mit Hilfe einer semiklassischen Variante der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Die Grundlage dafür war ein bereits bestehender semiklassischer Vlasov-Code, der die Testteilchenmethode zur Darstellung der elektronischen Phasenraumverteilungsfunktion verwendet und die Ionen mit Pseudopotentialen beschreibt [40]. Er wurde mit einem Stoßterm vom Uehling-Uhlenbeck-Typ ergänzt. Das resultierende VUU-Schema gestattet es, zusätzlich den thermalisierenden Einfluß von Elektron-Elektron-Stößen zu berücksichtigen. In einem ersten Schritt wurde die dazu notwendige Bestimmung von Elektron-Elektron-Streuquerschnitten auf der Grundlage eines statisch abgeschirmten Potentials für den Thomas-Fermi-Grundzustand vorgenommen. Die Streuquerschnitte wurden als Funktion der Relativgeschwindigkeit und des Streuwinkels aus der numerischen Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung berechnet. Hierzu wurde ein sehr effizienter Streuocode auf der Basis der Amplituden-Phasen-Methode entwickelt.

Die Auswertung des Stoßterms in der VUU-Simulation erfolgt mittels Monte-Carlo-Samplings der differentiellen und totalen Streuquerschnitte für die Stöße und der auf die Einteilchenenergieachse projizierten Phasenraumbesetzung für das Pauli-Blocking. Diese Methodik wurde bereits von anderen Gruppen erfolgreich zur Lösung der VUU-Gleichung eingesetzt [74]. Auf dieser Ebene der Beschreibung wurde davon ausgegangen, daß sich die Abschirmlängen und die daraus resultierenden Streuquerschnitte infolge der Wechselwirkung mit dem Laserfeld nicht wesentlich ändern. Bei nichtlinearer Laseranregung, die zu einer deutlichen Aufheizung und Expansion des Clusters führt, ist diese Annahme nicht mehr gewährleistet. Um das Anwendungsfeld des VUU-Ansatzes zu erweitern, wurden daher die Abschirmlängen mit Hilfe des Fermigasmodells konsistent zu der lokalen, zeitlichen Entwicklung der Plasmaeigenschaften mitgeführt ( $VUU(n,T)$ ). Bei nichtresonanter Laseranregung zeigen die VUU- und  $VUU(n,T)$ -Rechnungen eine deutlich erhöhte Energieabsorption und Ionisation im Vergleich zu den Vlasov-Rechnungen, während bei resonanter Anregung kein signifikanter Effekt erkennbar war. Dieser Befund deckt sich auch mit Ergebnissen von systematischen Doppelpulssimulationen, für die sich aufgrund der verstärkten Energieabsorption nach nichtresonanter Wechselwirkung mit dem ersten Puls eine schnellere Expansion ergab.

Daraus resultiert in den VUU-Läufen eine deutliche Verkürzung der absorptionsoptimalen Pulsverzögerungen. In einer weiteren Untersuchung wurden die Dissipationskanäle bei nichtresonanter Laseranregung analysiert. Durch Auswertung der Plasmondämpfung mittels optischer Absorptionsspektren konnte nachgewiesen werden, daß sowohl Elektron-Ion-Streuung als auch Elektron-Clusterrand-Streuung entscheidend zur nichtresonanten Energieabsorption beitragen (gesonderte Vlasov-Rechnungen). Die Hinzunahme von Elektron-Elektron-Stößen liefert nur dann einen Beitrag zur Energieabsorption, wenn Elektron-Clusterrand- und/oder Elektron-Ion-Streuung aktiv sind, d. h. daß die Elektronen anharmonische Regionen des Hintergrundpotentials erreichen können. Dieser Sachverhalt ließ sich mit einem einfachen Zweiteilchenmodell belegen.

Zusammenfassend für den ersten Teil ist festzustellen, daß Elektron-Elektron-Stöße die Zeitskalen der Cluster-Response wesentlich beeinflussen können, aber insbesondere bei resonanter Anregung keine substantiellen Signaturen in den globalen Observablen hinterlassen.

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Analyse der Elektronenemission bei Anregung durch Wenigzyklenpulse. Hierzu wurden Vlasov-Simulationen für Cluster in Jellium-Näherung durchgeführt. Anhand von Rechnungen für verschiedene Hintergrundladungsdichten wurde gezeigt, daß auch bei der Wechselwirkung mit Wenigzyklenpulsen eine ausgeprägte Resonanzverstärkung auftreten kann. Insbesondere ergeben sich für resonante Anregung erhöhte maximale Elektronenenergien von bis zum 100-fachen Wert des ponderomotorischen Potentials  $U_p$ . Dieser Wert übersteigt den maximal erreichbaren Wert bei Atomen von  $10U_p$  vielfach. Neben den hohen Energien weisen die Elektronenspektren eine starke Abhängigkeit von der CE-Phase der Wenigzyklenpulse auf. Für die Analyse der phasenabhängigen Beschleunigungsprozesse wurde ein Auswerteschema entwickelt, das die Unterscheidung der Energieabsorption aus laserassistierter Streuung am statischen Raumladungspotential und der Energieabsorption aus polarisationsfeldgetriebener Streuung ermöglicht. Die Anwendung dieses Schemas auf die Elektronenemission bei resonanter Anregung zeigt bei geringer Clusterionisation, daß der größte Anteil der schnellen Elektronen durch das Polarisationsfeld beschleunigt wird, während die laserassistierte Streuung am statischen Raumladungspotential eine untergeordnete Rolle spielt. Die Analyse der schnellsten Elektronen zeigt, daß diese einen mehrstufigen SPARC-Beschleunigungsprozeß durchlaufen [105]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bei stärkeren Anregungen und damit verbundener höherer Ionisation die Bedeutung laserassistierter Streuung aufgrund des tieferen Raumladungspotentials zunimmt.

Zusammenfassend für den zweiten Teil kann festgestellt werden, daß die hohen Elektronenenergien und die ausgeprägte Phasenabhängigkeit bei Wenigzyklenpulsanregung die Möglichkeit einer Phasensteuerung von Vielteilcheneffekten untermauern. Die sich daraus eröffnenden neuen Möglichkeiten für das Gebiet der kohärenten Kontrolle berühren die hier beschriebenen neuen Ansätze zur Elektronenbeschleunigung und könnten möglicherweise auch für Anwendungen zur Erzeugung hoher Harmonischer von Interesse sein. In jedem Fall markieren die hier durchgeführten Studien einen vielversprechenden ersten Versuch, dieses neue Gebiet zu erkunden. Die mit dem semiklassischen Modell verbundenen Näherungen unterschlagen allerdings die Beiträge durch Tunnel- und Interferenzeffekte sowie die diskrete



elektronische Niveaustuktur. Zur Einbeziehung dieser Aspekte sollten vergleichbare Szenarien auch mit TDLDA-Rechnungen überprüft werden.

Schließlich motivieren die gewonnenen Resultate ausdrücklich die experimentelle Untersuchung der Elektronenemission aus Metallclustern – diese sollten mit den derzeit verfügbaren technischen Möglichkeiten zur Puls- und Clustererzeugung realisierbar sein.



# Kapitel 7

## Anhang

### A Numerische Details

#### A.1 Bestimmung der Streuphase aus der radialen Wellenfunktion

Im folgenden sollen einige analytische Eigenschaften der allgemeinen Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung genutzt werden, um die Phasenverschiebung der asymptotischen Lösung durch ein bestimmtes Potential  $V(r)$  zu ermitteln. Vorausgesetzt wird dabei, daß ein numerisches Verfahren bereitsteht, mit dem eine Näherungslösung  $\hat{u}_l(r)$  bis zu einer gewünschten asymptotischen Stelle  $r$  ermittelt werden kann. Ziel ist die Bestimmung der Phasenverschiebung durch Anpassung der analytischen Lösung an diskrete numerische Lösungswerte.

Sinnvolle Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (\text{A.1})$$

müssen die Forderung erfüllen, daß die Wellenfunktion  $u_l(r)$  im Ursprung  $r = 0$  verschwinden soll (dabei sei  $U(r) = (2\mu/\hbar^2)V(r)$ ). Weitere Eigenschaften einer Lösung lassen sich durch die Betrachtung der Asymptotik für  $r \rightarrow \infty$  finden. Dabei müssen zwei Bereiche unterschieden werden. Der erste beginnt dort, wo  $U(r)$  soweit abgefallen ist, daß  $U(r) \ll k^2$  gilt. Ab hier kann die Wellenfunktion in guter Näherung mittels sphärischer Bessel- und Neumannfunktionen  $j_l(kr)$  und  $n_l(kr)$  ausgedrückt werden:

$$u_l(r) = kr [B_l j_l(kr) - C_l n_l(kr)]. \quad (\text{A.2})$$

Die zunächst unbestimmten Koeffizienten  $B_l$  und  $C_l$  enthalten Informationen über das Potential  $V(r)$ , dessen Einfluß die Wellenfunktion ausgesetzt war. Dringt man zu noch größeren Abständen vor, gelangt man in den zweiten asymptotischen Bereich, in dem mit  $l(l+1)/r^2 \ll k^2$  auch das Zentrifugalpotential gegenüber der Energie zu vernachlässigen ist. Dort reduzieren sich die

sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen auf die asymptotischen Formen

$$j_l(kr) \rightarrow \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad (\text{A.3})$$

$$n_l(kr) \rightarrow -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \quad (\text{A.4})$$

Eingesetzt in (A.2) liefern sie dann:

$$u_l(r) = B_l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + C_l \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right). \quad (\text{A.5})$$

Die Koeffizienten  $B_l$  und  $C_l$  sollen nun als Projektionen eines Vektors mit dem Betrag  $D_l$  aufgefaßt werden:

$$\begin{aligned} B_l &= D_l \cos \eta_l \\ C_l &= D_l \sin \eta_l. \end{aligned}$$

Dann kann die gemischte asymptotische Wellenfunktion (A.5) durch Anwendung eines Additionstheorems vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} u_l(r) &= \cos \eta_l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + \sin \eta_l \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \\ u_l(r) &= D_l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right). \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Damit stellt die asymptotische Lösung (A.6) eine freie, ortsabhängige Oszillation dar. Die von ihr durchlaufenen Potentiale hinterlassen als „Fingerabdrücke“ die Phasenverschiebungen  $-\pi/2$  (Zentrifugalpotential) und  $\eta_l$  (Potential  $V(r)$ ). Dabei trägt  $\eta_l$  die Bezeichnung Streuphase und erfüllt die Beziehung

$$\tan \eta_l = \frac{C_l}{B_l}, \quad (\text{A.7})$$

die Norm der Wellenfunktion ist durch  $D_l^2 = B_l^2 + C_l^2$  gegeben.

Die Form (A.6) der Lösung könnte schon zur Anpassung an eine numerisch bestimmte Wellenfunktion genutzt werden. Nachteilig daran ist allerdings, daß die numerische Lösung bis zu einem Abstand  $r_1$  im asymptotischen Bereich bestimmt werden müßte, bei dem das Zentrifugalpotential hinreichend stark abgeklungen ist:

$$\frac{l(l+1)}{k^2 r_1^2} < TOL. \quad (\text{A.8})$$

Die Toleranz  $TOL$  sei dabei ein fester Wert, der beliebig gewählt werden kann. Weit effektiver ist es, den Zusammenhang zwischen der Streuphase  $\eta_l$  und den Koeffizienten  $B_l$  und  $C_l$  zu nutzen, um mittels Anpassung von (A.2) die Streuphase zu extrahieren. Da  $V(r)$  meistens viel

schneller abfällt als daß Zentrifugalpotential, sollte die Relation

$$\frac{U(r_2)}{k^2} < TOL \quad (A.9)$$

schon bei einem viel kleineren Abstand  $r_2 \ll r_1$  erfüllt sein. Nun kann die eigentliche Anpassung der analytischen Lösung vorgenommen werden. Dazu wird die numerisch ermittelte Lösung  $\hat{u}_l(r)$  an zwei verschiedenen Stellen  $r_1, r_2$  mit der asymptotischen Lösung  $u_l(r)$  gleichgesetzt:

$$\hat{u}_l(r_1) \stackrel{!}{=} kr_1 [B_l j_l(kr_1) - C_l n_l(kr_1)], \quad (A.10)$$

$$\hat{u}_l(r_2) \stackrel{!}{=} kr_2 [B_l j_l(kr_2) - C_l n_l(kr_2)]. \quad (A.11)$$

Die Umstellung der obigen Gleichungen nach  $k$  und nochmaliges Gleichsetzen liefert schließlich:

$$\tan \eta_l = \frac{C_l}{B_l} = \frac{r_2 j_l(kr_2) \hat{u}_l(r_1) - r_1 j_l(kr_1) \hat{u}_l(r_2)}{r_2 n_l(kr_2) \hat{u}_l(r_1) - r_1 n_l(kr_1) \hat{u}_l(r_2)} \quad (A.12)$$

Somit wurde die Streuphase als asymptotische Phasenverschiebung des Potentials  $V(r)$  durch Auswertung der diskreten Wellenfunktion und der sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen an zwei verschiedenen Stellen im asymptotischen Lösungsbereich ermittelt.

## A.2 Numerische Quadratur mittels Hermite-Interpolation

Bei Vorgabe der Werte sowie der Ableitungen einer Funktion  $(y_0, y_0^{(n)}, \dots, y_1, y_1^{(n)}, \dots)$  auf den Stützstellen  $(x_0, x_1)$  lassen sich Hermite-Interpolationspolynome der Ordnung  $m = 2n + 1$  eindeutig und sehr übersichtlich in einem Schema dividierter Differenzen bestimmen [66]. Diese lassen sich exakt integrieren und führen zu den folgenden Zweipunkt-Quadraturformeln ( $h = x_1 - x_0, \xi \in (x_0, x_1)$ ) und bis  $n = 4$ :

$$I_n = \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx = c_{m0} h(y_0 + y_1) + c_{m1} h^2(y_0' - y_1') + c_{m2} h^3(y_0'' + y_1'') + c_{m3} h^4(y_0''' - y_1''') + c_{m4} h^5(y_0^{(4)} + y_1^{(4)}) + R_m(\xi) \quad (A.13)$$

$m$	$c_{mi}$					Abbruchfehler $R_m(\xi)$
3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{12}$	0	0	0	$\frac{h^5}{720} f^{(4)}(\xi)$
5	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{120}$	0	0	$\frac{-h^7}{100800} f^{(6)}(\xi)$
7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{72}$	$\frac{1}{1008}$	0	$\frac{h^9}{725760} f^{(8)}(\xi)$
9	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{28}$	$\frac{1}{84}$	$\frac{1}{1860}$	$\frac{1}{30240}$	$\frac{-193}{3712262400} h^{11} f^{(10)}(\xi)$

Aus zwei Quadraturformeln  $I_n$  verschiedener Ordnung  $n$  lassen sich Fehlerabschätzungen für die Formel niedriger Ordnung gewinnen. Unter Voraussetzung einer hinreichend kleinen Schrittweite  $h$  kann so eine eingebettete Fehlerabschätzung  $R_3$  für die Integrationsformel dritter Ordnung  $I_3$  unter Zuhilfenahme der nächsthöheren Ordnung  $I_5 = I + O(h^7)$  angegeben werden:

$$\begin{aligned}
 R_3 &= I - I_3 \\
 &= I_5 - I_3 + O(h^7) \\
 &\approx (c_{50} - c_{30})h(y_0 + y_1) + (c_{51} - c_{31})h^2(y'_0 - y'_1) + c_{52}h^3(y''_0 + y''_1) \\
 &\approx \frac{h^2}{120}(2(y'_0 - y'_1) + h(y''_0 + y''_1))
 \end{aligned}
 \tag{A.14}$$

### A.3 Runge-Kutta-Nyström-Verfahren RKN6(4) von Dormand et al.

Hier wird das Butcher-Schema mit den verfahrensspezifischen Koeffizienten für das Runge-Kutta-Nyström-Verfahren RKN6(4) von Dormand et al. [67] angegeben:

$c_i$	$a_{ij}$					
0						
$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{200}$					
$\frac{3}{10}$	$-\frac{1}{2200}$	$\frac{1}{22}$				
$\frac{7}{10}$	$\frac{637}{6600}$	$-\frac{7}{110}$	$\frac{7}{33}$			
$\frac{17}{25}$	$\frac{225437}{1968750}$	$-\frac{30073}{281250}$	$\frac{65569}{281250}$	$-\frac{9367}{984375}$		
1	$\frac{151}{2142}$	$\frac{5}{116}$	$\frac{385}{1368}$	$\frac{55}{168}$	$-\frac{6250}{28101}$	
$\hat{b}_i$	$\frac{151}{2142}$	$\frac{5}{116}$	$\frac{385}{1368}$	$\frac{55}{168}$	$-\frac{2650}{28101}$	0
$\hat{b}'_i$	$\frac{151}{2142}$	$\frac{25}{522}$	$\frac{275}{684}$	$\frac{275}{252}$	$-\frac{78125}{112404}$	$\frac{1}{12}$

### A.4 Die AP5(3)-Methode im Vergleich mit anderen Verfahren

Die Effizienz verschiedener Verfahren zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen lässt sich sehr übersichtlich darstellen, indem die Genauigkeitsschranke bei Verfahren mit Schrittweitensteuerung (bzw. die Schrittweite selbst bei Verfahren mit konstanter Schrittweite) ausgehend von einem Startwert verringert und jeweils der globale Fehler bestimmt wird.

Die doppeltlogarithmische Auftragung des Fehlers über die Anzahl der benötigten Funktionsaufrufe als Maß für den numerischen Aufwand liefert dann Informationen über die Effizienz der Verfahren, der Anstieg entspricht der Konsistenzordnung.

Für die Streuung von  $s$ -Wellen ( $l = 0$ ) ist eine ganze Reihe von Potentialen bekannt, für die sich geschlossene Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung angeben lassen. Für verschiedene Wellenzahlen, die den interessierenden Bereich überdecken  $k = (0,05, 0,5, 5,0)$ <sup>1</sup>, wurden die  $s$ -Wellenstreuphasen zu den folgenden Potentiale analytisch und numerisch (mit doppelter Genauigkeit) berechnet:

- ein attraktives Exponential-Potential, dem hier durch geeignete Wahl der Abschirmung eine recht große Reichweite gegeben wurde;
- ein Bargmann-Potential mit kurzer Reichweite;
- ein Morse-Potential als Beispiel eines komplexen Potentials mit einem attraktiven und repulsiven Ast.

Die Definition der jeweiligen Potentiale wird in den nachfolgenden Abschnitten gegeben. Dabei wurden folgende numerischen Verfahren eingesetzt:

- Numerov - Das klassische Numerov-Verfahren [62] als Vertreter eines Finite-Differenzen-Verfahrens mit konstanter Schrittweite. Es besitzt eine Konsistenzordnung von 4.
- RKN12(10) - Ein Runge-Kutta-Nyström-Verfahren 12. Ordnung von Dormand et al. [109] als weiteres Finite-Differenzen-Verfahren, jedoch mit einer eingebetteten Schrittweitensteuerung. Es ist eines der derzeit ausgereiftesten und präziseaten verfügbaren Differenzenverfahren.
- APMS - Eine Amplituden-Phasen-Methode mit Schrittweitensteuerung von Sigeneger et al. [65].
- APM(5)3 - Die in dieser Arbeit entwickelte adaptive Amplituden-Phasen-Methode mit einer Konsistenzordnung von 5.

Die Streuphasen wurden für die Finite-Differenzen-Verfahrens gemäß (A.12) aus der radialen Wellenfunktion extrahiert, für die beiden AP-Methoden ergeben sie sich aus (3.17). In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ausdrücke für die exakten  $s$ -Wellenstreuphasen der jeweiligen Potentiale und ihre Zahlenwerte für die oben angegebenen Wellenzahlen angegeben. Die damit berechneten Fehler der numerisch erhaltenen  $s$ -Wellenstreuphasen sind in den Abb. A.1–A.3 dargestellt. Dabei enthält die obere Reihe der Abbildungen jeweils den absoluten Fehler  $\varepsilon$  als Funktion der benötigten Auswertungen der rechten Seite der Schrödinger-Gleichung. Die gestrichelten Linien sind proportional zu  $\varepsilon$  als Funktion der Schrittweite  $h$  für die Konsistenzordnungen 4, 8 und 12 und erlauben damit die Abschätzung einer effektiven Konvergenzgeschwindigkeit der numerischen Verfahren. Die untere Reihe zeigt den absoluten Fehler der adaptiven Verfahren in Abhängigkeit von der Toleranz der lokalen Fehlerabschätzung. Der Verlauf dieser Kurven ist ein Maß für die Güte der Schrittweitensteuerung.

<sup>1</sup> Alle Größen in diesem Abschnitt sind in atomaren Einheiten angegeben.

## Exponential-Potential

Das attraktive Exponential-Potential mit der Abschirmlänge  $a$  sei gegeben durch

$$V_E(r) = -V_0 e^{(-r/a)}. \quad (\text{A.15})$$

Die entsprechende radiale Schrödinger-Gleichung besitzt für  $l = 0$  die Lösung

$$u_0(r) = e^{-iak \ln(a^2 V_0)} \Gamma(1 + 2iak) J_{2iak}(2a \sqrt{V_0} e^{-r/2a}), \quad (\text{A.16})$$

ihre Streuphase  $\eta_0$  ist durch das Argument der hypergeometrischen Funktion

$$\eta_0 = \arg({}_0F_1(1 + ip; -Z^2/4)) \quad (\text{A.17})$$

mit  $Z = 2a \sqrt{V_0}$  und  $p = 2ak$  gegeben. Aus (A.17) folgt mit der Wahl von  $a = 50$ :

$k$	$\eta_0$
0,05	-1,4788333912374566425
0,5	+0,0412837058320735803
5,0	-1,3078770381824930068

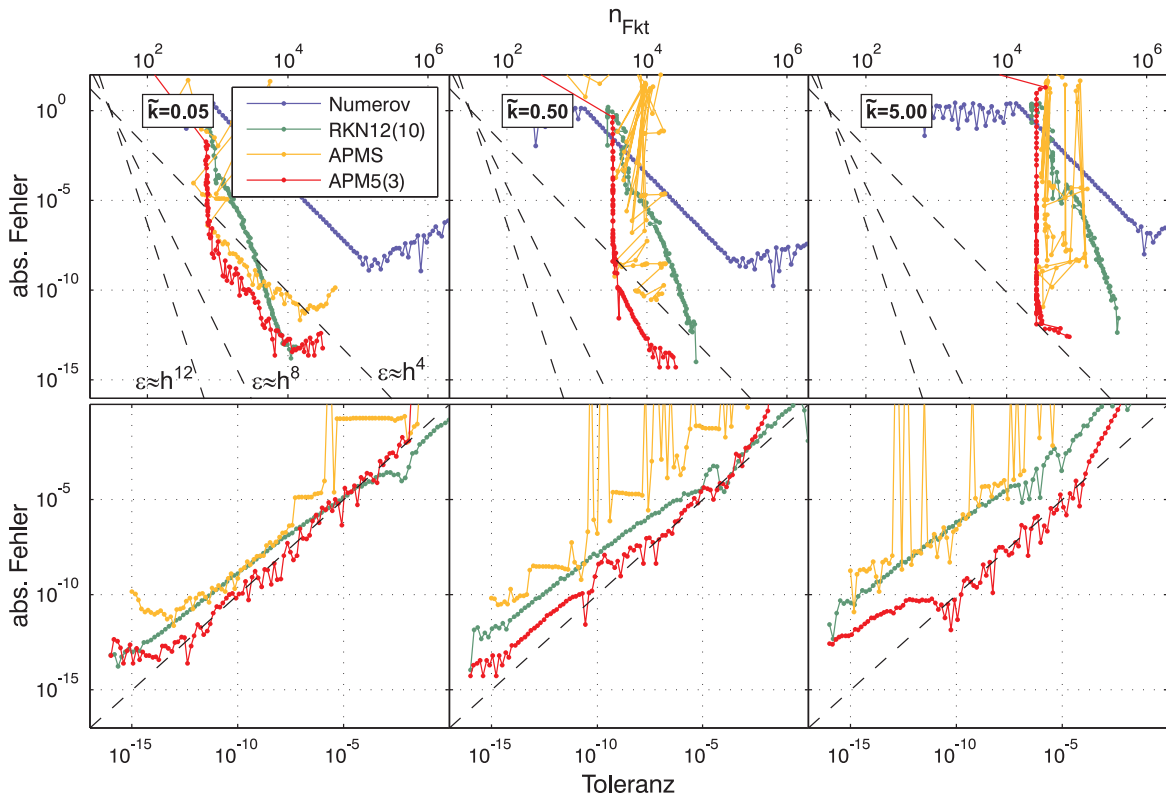


Abbildung A.1: Fehler der numerisch bestimmten  $s$ -Wellenstreuphase des Exponential-Potentials mit der Abschirmlänge  $a = 50$ .



## Morse-Potential

Das Morse-Potential sei definiert durch

$$V_M(r) = -2D \exp(-\alpha(r - r_e)) + D \exp(-2\alpha(r - r_e)). \quad (\text{A.18})$$

Die asymptotische Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für Kontinuumszustände lautet

$$\lim_{z \rightarrow \infty} u_0(z) = 2C|A(\varepsilon)| \sin(kr + \eta_0), \quad (\text{A.19})$$

wobei  $z = 2a \exp(-\alpha(r - r_e))$ ,  $a = \sqrt{2mD}/(\alpha\hbar)$ ,  $2s = 2a - 1$ ,  $\varepsilon = k/\alpha$  und  $A(\varepsilon) = \Gamma(-2i\varepsilon)/\Gamma(-s - i\varepsilon)$  bedeuten [110]. Ihre  $s$ -Wellenstreuphase ist gegeben durch

$$\eta_0 = -\varepsilon(\gamma + \alpha r_e + \ln 2a) + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\varepsilon}{n} - \arctan \frac{2\varepsilon}{n} + \arctan \frac{\varepsilon}{n-1-s} \right) \quad (\text{A.20})$$

mit der Euler-Mascheroni-Konstanten  $\gamma = 0,5772 \dots$ . Eine direkte numerische Auswertung mit hoher Genauigkeit gestaltet sich wegen der langsamen Konvergenz der Reihe in (A.20) und der damit verbundenen Akkumulation von Rundungsfehlern als schwierig, daher wurde zur Konvergenzbeschleunigung die Kummertransformation angewendet [53]: Es sei

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} b_n = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\varepsilon}{n} - \arctan \frac{2\varepsilon}{n} + \arctan \frac{\varepsilon}{n-1-s} \right) \quad (\text{A.21})$$

die gesuchte Reihensumme in (A.20). Wenn nun eine andere schneller konvergierende Reihe mit bekannter Reihensumme

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} c_n, \quad (\text{A.22})$$

gefunden werden kann, welche bei gliedweiser Division der  $b_n$  und  $c_n$  die Beziehung

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_n}{c_n} = \lambda \neq 0 \quad (\text{A.23})$$

erfüllt, läßt sich (A.21) durch folgende schneller konvergierende Reihe ausdrücken:

$$B = \lambda C + \sum_{n=1}^{\infty} \left( 1 - \lambda \frac{c_n}{b_n} \right) b_n \quad (\text{A.24})$$

Im vorliegenden Fall wurde als schnell konvergierende Reihe  $\sum_{n=1}^{\infty} c_n = \sum_{n=1}^{\infty} 1/(n(n+1)) = 1$  gewählt. Durch Taylorentwicklung der Argumente der Arkustangensfunktion in (A.21) läßt sich zeigen, daß  $b_n/c_n$  beschränkt ist und gegen den Grenzwert

$$\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_n}{c_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\varepsilon(1+s)(n+1)}{(n-1-s)} = \varepsilon(1+s) \quad (\text{A.25})$$

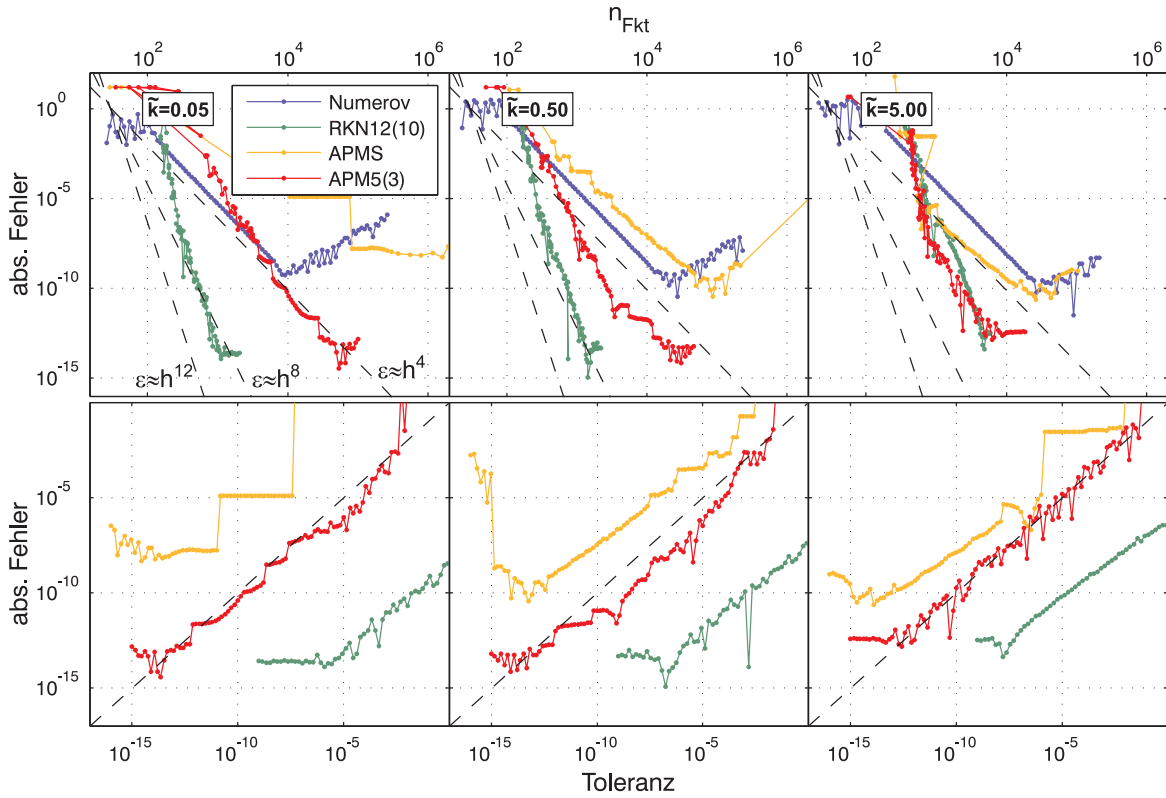


Abbildung A.2: Vergleich der numerisch bestimmten  $s$ -Wellenstreuphase des Morse-Potentials mit den exakten Werten für verschiedene Wellenzahlen  $k = (0,05, 0,5, 5,0)$  und den Potentialparametern  $D = 100$ ,  $\alpha = 2$  und  $r_e = 1$ .

strebt.

$$B = \varepsilon(1 + s) + \sum_{n=1}^{\infty} (b_n - \varepsilon(1 + s)c_n) \quad (\text{A.26})$$

Mit den willkürlich gewählten Modellparametern  $D = 100$ ,  $\alpha = 2$  und  $r_e = 1$  ergibt die Auswertung von (A.26) folgende numerisch „exakten“ Werte der Streuphase:

$k$	$\eta_0$
0,05	+15,5313104465256
0,5	+13,9853823359015
5,0	+4,6433170968737

### Bargmann-Potential

Das Bargmann-Potential ist durch

$$V_B(r) = -\frac{8b^2}{b^2 - a^2} \left( \frac{e^{br}}{b - a} + \frac{e^{-br}}{b + a} \right)^2 \quad (\text{A.27})$$

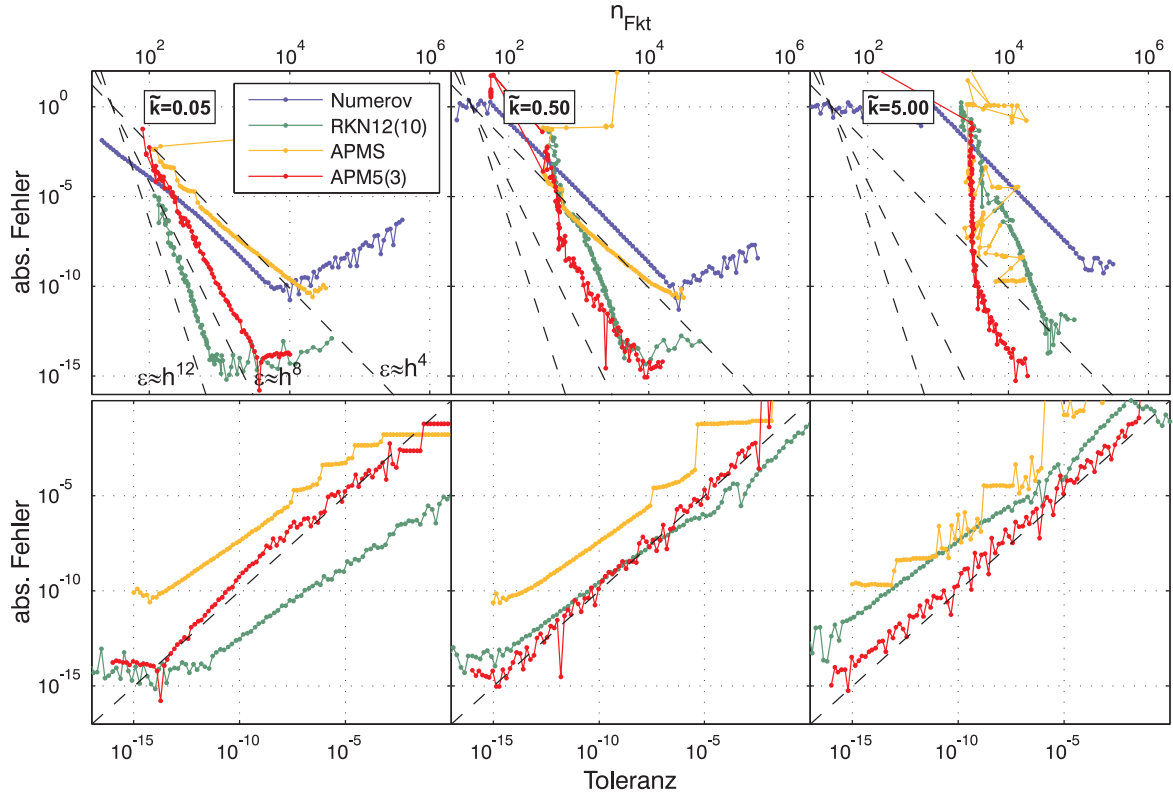


Abbildung A.3: Vergleich der numerisch bestimmten  $s$ -Wellenstreuphase des Bargmann-Potentials mit den exakten Werten für verschiedene Wellenzahlen  $k = (0,05, 0,5, 5,0)$  und den Potentialparametern  $a = 2$  und  $b = 0,1$ .

mit den Parametern  $a$  und  $b$  definiert. Die zugehörige exakte radiale Wellenfunktion besitzt die durch

$$k \cot \eta_0 = \left( \frac{ab}{b-a} + \frac{k^2}{b-a} \right) \quad (\text{A.28})$$

gegebenen  $s$ -Wellenstreuphase [111, 112]. Dabei wird vorausgesetzt, daß  $a \geq 0$  und  $b \geq 0$  gilt. Mit den frei gewählten Parametern  $a = 2$  und  $b = 0,1$  ergeben sich folgenden Werte für die  $s$ -Wellenstreuphase:

$k$	$\eta_0$
0,05	-0,438652815381886
0,5	-1,128422103818152
5,0	-0,360509043139214

## Fazit

Alle hier vorgestellten Verfahren erlauben für die untersuchten Potentiale die zuverlässige Berechnung der Streuphasen. Das Numerov-Verfahren zeigt erwartungsgemäß aufgrund seiner niedrigen Konsistenzordnung die niedrigste Konvergenzrate. Daneben akkumulieren sich beim

Numerov-Verfahren und der AP-Methode von Sigeneger (APMS) Rundungsfehler weitaus stärker als bei den anderen Verfahren, so daß für beide Verfahren in keinem Fall ein geringerer Fehler als  $|\varepsilon| \approx 10^{-12}$  erhalten wurde. Auffällig ist das erratische Verhalten der Schrittweitensteuerung des APMS-Algorithmus. Bei den kurzreichweitigen Bargmann- und Morse-Potentialen sowie gleichzeitig kleinen Wellenzahlen ist das RKN12(10)-Verfahren der in dieser Arbeit entwickelten APM5(3) überlegen. Hingegen ist die APM5(3) bei langreichweitigen Potentialen für alle Wellenzahlen und bei kurzreichweitigen Potentialen und großen Wellenzahlen wesentlich effizienter. Die Fehler des RKN12(10)-Verfahrens und der APM5(3) skalieren gut mit der vorgegebenen Abbruchtoleranz und erlauben die Berechnung der Streuphasen mit einer Präzision bis in die Nähe der Maschinengenauigkeit.

Hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit können sowohl das RKN12(10)-Verfahren als auch die APM5(3) empfohlen werden. Zur Berechnung von Streuphasen für statisch abgeschirmte Potentiale mit teilweise großen Abschirmlängen, wie sie bei der Ermittlung von Streuquerschnitten für die vorliegende Arbeit auftraten, ist die APM5(3) die weitaus effizienteste der hier betrachteten Methoden.

## B Energie eines klassischen Elektrons im externen, zeitabhängigen Feld

Die auf ein ladungsbehaftetes Teilchen wirkenden Kräfte haben ihre Ursache in den elektromagnetischen Feldern, die den Maxwell-Gleichungen genügen:

$$\nabla E = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{B.29})$$

$$\nabla B = 0 \quad (\text{B.30})$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (\text{B.31})$$

$$\nabla \times B = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}. \quad (\text{B.32})$$

Mit der Einführung des Skalarpotentials  $\phi$  und des Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  durch die Definitionen

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{B.33})$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (\text{B.34})$$

verschwinden (B.30) und (B.31) und es verbleiben nur noch

$$\Delta \phi + \nabla \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{B.35})$$

$$\Delta \mathbf{A} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla (\nabla \mathbf{A} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial t}) = -\mu_0 \mathbf{j}. \quad (\text{B.36})$$

Dabei wurde die Vektoridentität

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})\mathbf{b} \quad (\text{B.37})$$

verwendet. Die so eingeführten Potentiale sind nicht eindeutig bestimmt. Zu  $\mathbf{A}$  kann immer ein Gradient  $\nabla u$  hinzugefügt werden, ohne daß sich  $\mathbf{B}$  ändert ( $\nabla \times (\nabla u) \equiv 0$ ) und von  $\phi$  kann  $\partial u / \partial t$  subtrahiert werden, so daß sich  $\mathbf{E}$  nicht ändert. Die magnetische Induktion und die elektrische Feldstärke sind also invariant gegenüber Eichtransformationen der Art

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla u \quad (\text{B.38})$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (\text{B.39})$$

Häufig verwendet werden die

1. **Coulomb-Eichung** mit  $\nabla \mathbf{A}_C = 0$  (Coulombpotential für  $\phi_C$ , Wellengleichung für  $\mathbf{A}_C$ ):

$$\Delta \phi_C = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{B.40})$$

$$\Delta \mathbf{A}_C - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}_C}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \nabla \frac{\partial \phi_C}{\partial t}. \quad (\text{B.41})$$

2. **Lorenz-Eichung** mit  $\nabla \mathbf{A}_L + \mu_0 \varepsilon_0 \partial \phi_L / \partial t = 0$  (führt wegen  $\nabla \partial \mathbf{A}_L / \partial t = -\mu_0 \varepsilon_0 \partial^2 \phi_L / \partial t^2$  zu zwei entkoppelten Wellengleichungen):

$$\Delta \phi_L - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi_L}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{B.42})$$

$$\Delta \mathbf{A}_L - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}_L}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{j} \quad (\text{B.43})$$

## B.1 Bestimmung der Lagrangefunktion

Im folgenden soll versucht werden, ausgehend von der Bewegungsgleichung eines geladenen Teilchens, die Lagrangefunktion  $L$  des Teilchens zu finden und darauf aufbauend die Energieabsorption zu bestimmen. Es wird angenommen, daß die auf das Teilchen wirkenden Kräfte aus dem elektromagnetischen Feld  $(\phi, \mathbf{A})$  eines Laserpulses sowie einem Vielteilchenfeld mit dem Potential  $V = V(\mathbf{r}, t)$  herrühren.

Mit Hilfe des Wirkungsprinzips läßt sich zeigen, daß von alle denkbaren Teilchenbahnen diejenige realisiert wird, für die eine Lagrangefunktion  $L$  existiert, die der Lagrangeschen Gleichung (zweiter Art)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial L}{\partial x_i} \quad (\text{B.44})$$

genügt, wobei  $x_i$  die generalisierten Koordinaten sind ( $i = 1 \dots 3$ ). Im hier interessierenden Fall sollen auf das Teilchen die Lorentzkraft sowie eine Kraft, die von einem Vielteilchenpotential  $V$  ausgeübt wird, wirken. Dann ist die Newtonsche Bewegungsgleichung des Teilchens

$$\frac{d}{dt}(m\dot{\mathbf{r}}) = q(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) - \nabla V. \quad (\text{B.45})$$

Unter Verwendung der Definitionen (B.33) und (B.34) ergibt sich

$$\frac{d}{dt}(m\dot{\mathbf{r}}) = q \left( -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) \right) - \nabla V \quad (\text{B.46})$$

und weiter unter Benutzung der Vektoridentität (B.37)

$$\frac{d}{dt}(m\dot{\mathbf{r}}) = q \left( -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} \right) - \nabla V. \quad (\text{B.47})$$

Mit der totalen Ableitung  $d\mathbf{A}/dt = \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla \mathbf{A} + \partial \mathbf{A} / \partial t$  kann nach Orts- und Zeitableitungen getrennt werden:

$$\frac{d}{dt}(m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}) = \nabla(-q\phi + q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - V). \quad (\text{B.48})$$

Die generalisierten Ortskoordinaten stimmen mit den kartesischen überein:  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)^T$ . Damit erhält die Bewegungsgleichung schon die Struktur der Lagrangegleichung (B.44), und

es können zwei entkoppelte Differentialgleichungen für  $L$  angegeben werden:

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}(-q\phi + q\dot{x}_i \mathbf{A} - V), \quad (\text{B.49})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i + q\mathbf{A}. \quad (\text{B.50})$$

Durch Integration von (B.49) erhält man für  $L$  den Ausdruck in Klammern und zusätzlich noch eine (geschwindigkeitsabhängige) Konstante:

$$L = -q\phi + q\dot{x}_i \mathbf{A} - V + C(\dot{x}_i). \quad (\text{B.51})$$

Ableitung von (B.51) nach  $\dot{x}_i$  und Vergleich mit (B.50) liefert

$$\frac{\partial C(\dot{x}_i)}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i \Rightarrow C = \frac{m}{2} \dot{x}_i^2. \quad (\text{B.52})$$

Damit ist  $L$  bestimmt zu

$$L = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 - q\phi + q\dot{\mathbf{r}} \mathbf{A} - V. \quad (\text{B.53})$$

Weiterhin läßt sich noch der generalisierte Impuls als Summe des kinematischen Impulses  $m\dot{\mathbf{r}}$  und des elektromagnetischen Impulses  $q\mathbf{A}$  angeben:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A}. \quad (\text{B.54})$$

## B.2 Hamiltonfunktion und Energie

Mit Hilfe der Legendre-Transformation  $H = \mathbf{p}\dot{\mathbf{r}} - L$  und (B.54) ergibt sich die Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p}\dot{\mathbf{r}} - \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + q\phi - q\dot{\mathbf{r}} \mathbf{A} + V, \\ &= m\dot{\mathbf{r}}^2 + q\dot{\mathbf{r}} \mathbf{A} - \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + q\phi - q\dot{\mathbf{r}} \mathbf{A} + V, \\ &= \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + q\phi + V, \\ H &= \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} + q\phi + V. \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

Die wirkende Kraft kann nun durch Gradientenbildung aus der Hamiltonfunktion gewonnen werden:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}, \\ &= \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}}{m} q\nabla \mathbf{A} - q\nabla \phi - \nabla V, \\ &= q\dot{\mathbf{r}} \nabla \mathbf{A} - \nabla(q\phi + V). \end{aligned} \quad (\text{B.56})$$

Im nächsten Schritt soll der Frage nach der Energieabsorption aus den Feldern nachgegangen

werden. Nur wenn die Leistung als zeitliche Änderung der Energie  $P = d\mathcal{E}/dt$  nicht verschwindet, wird Energie mit den Feldern  $\phi$ ,  $\mathbf{A}$  und  $V$  ausgetauscht. Im vorliegenden Fall läßt sich die Leistung als

$$P = d\mathcal{E}/dt = \mathbf{F}\dot{\mathbf{r}} + dV/dt \quad (\text{B.57})$$

ausdrücken [113]. Daher kann  $P$  mit Hilfe von (B.45) wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} P &= q\dot{\mathbf{r}}(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} - \nabla V) + \frac{dV}{dt}, \\ &= q\dot{\mathbf{r}}\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}}(\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) - \dot{\mathbf{r}}\nabla V + \frac{dV}{dt}, \\ &= \dot{\mathbf{r}}(q\mathbf{E} - \nabla V) + \frac{dV}{dt}, \end{aligned} \quad (\text{B.58})$$

$$P = q\mathbf{E}\dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (\text{B.59})$$

Nun wird die zeitliche Änderung der Hamiltonfunktion unter Verwendung von (B.56) und (B.34) betrachtet:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2m} + q\phi + V \right), \\ &= \frac{\mathbf{p} - q\mathbf{A}}{m}(\dot{\mathbf{p}} - q\dot{\mathbf{A}}) + \frac{d}{dt}(q\phi + V), \\ &= \dot{\mathbf{r}} \left( q\dot{\mathbf{r}}\nabla\mathbf{A} - q\nabla\phi - \nabla V - q\dot{\mathbf{r}}\nabla\mathbf{A} - q\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \right) + \frac{d}{dt}(q\phi + V), \\ &= \dot{\mathbf{r}} \left( -q \left( \nabla\phi + \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \right) - \nabla V \right) + \frac{d}{dt}(q\phi + V), \\ &= \dot{\mathbf{r}}(q\mathbf{E} - \nabla V) + \frac{d}{dt}(q\phi + V), \\ \frac{dH}{dt} &= q\mathbf{E}\dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial V}{\partial t} + q\frac{d\phi}{dt}. \end{aligned} \quad (\text{B.60})$$

Überraschend ist, daß die Zeitableitung der Hamiltonfunktion und die aufgenommene/abgegebene Leistung keineswegs identisch sind. Der Vergleich zwischen (B.59) und (B.60) führt zu

$$P = \frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{dH}{dt} - q\frac{d\phi}{dt}. \quad (\text{B.61})$$

Daraus folgt für die Energie sofort

$$\mathcal{E} = H - q\phi. \quad (\text{B.62})$$

Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Leistung und damit auch die Energie wegen der Eichinvarianz von  $\mathbf{E}$  in (B.59) wohldefiniert ist, andererseits die Hamiltonfunktion wegen des unkompenzierten Skalarpotentials  $\phi$  in (B.60) Werte annehmen kann, die nur von der vorgenommenen Eichung abhängen.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Busani, M. Folkers und O. Cheshnovsky, *Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3836 (1998).
- [2] W. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, M. Chou und M. Cohen, *Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162 (1985).
- [4] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [5] E. M. Snyder, S. A. Buzza und A. W. Castleman Jr., *Intense Field–Matter Interactions: Multiple Ionization of Clusters*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3347 (1996).
- [6] T. Ditmire, R. A. Smith, J. W. G. Tisch und M. H. R. Hutchinson, *High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3121 (1997).
- [7] E. Springate, S. A. Aseyev, S. Zamith und M. J. J. Vrakking, *Electron kinetic energy measurements from laser irradiation of clusters*, Phys. Rev. A **68**, 053201 (2003).
- [8] A. McPherson, B. Thompson, A. Borisov, K. Boyer und C. Rhodes, *Multiphoton-induced X-ray emission at 4-5 keV from Xe atoms with multiple core vacancies*, Nature **370**, 631 (1994).
- [9] T. D. Donnelly, T. Ditmire, K. Neuman, M. D. Perry und R. W. Falcone, *High–Order Harmonic Generation in Atom Clusters*, Phys. Rev. Lett. **76**, 2472 (1996).
- [10] T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos und M. H. R. Hutchinson, *High Energy Ion Explosion of Atomic Clusters: Transition from Molecular to Plasma Behavior*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2732 (1997).
- [11] E. Springate, N. Hay, J. W. G. Tisch, M. B. Mason, T. Ditmire, M. H. R. Hutchinson und J. P. Marangos, *Explosion of atomic clusters irradiated by high-intensity laser pulses: Scaling of ion energies with cluster and laser parameters*, Phys. Rev. A **61**, 063201 (2000).
- [12] T. Ditmire, J. Zweiback, V. Yanovsky, T. Cowan, G. Hays und K. Wharton, *Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters*, Nature **398**, 489 (1999).

- [13] J. Zweiback, , T. Ditmire und M. Perry, *Femtosecond time-resolved studies of the dynamics of noble-gas cluster explosions*, Phys. Rev. A **59**, 3166 (1999).
- [14] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer, *Plasmon-Enhanced Multi-Ionization of Small Metal Clusters in Strong Femtosecond Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3783 (1999).
- [15] T. Ditmire, T. Donnelly, A. Rubenchik, R. Falcone und M. D. Perry, *Interaction of intense laser pulses with atomic clusters*, Phys. Rev. A **53**, 3379 (1996).
- [16] K. Ishikawa und T. Blenski, *Explosion dynamics of rare-gas clusters in an intense laser field*, Phys. Rev. A **62**, 063204 (2000).
- [17] A. Heidenreich, I. Last und J. Jortner, *Extreme ionization of Xe clusters driven by ultraintense laser fields*, J. Chem. Phys. **127**, 074305 (2007).
- [18] T. Fennel, L. Ramunno und T. Brabec, *Highly Charged Ions from Laser-Cluster Interactions: Local-Field-Enhanced Impact Ionization and Frustrated Electron-Ion Recombination*, Phys. Rev. Lett. **99**, 233401 (2007).
- [19] E. Suraud und P. G. Reinhard, *Impact of Ionic Motion on Ionization of Metal Clusters under Intense Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2296 (2000).
- [20] T. Döppner, T. Fennel, T. Diederich, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer, *Controlling the Coulomb explosion of silver clusters by femtosecond dual-pulse laser excitation*, Phys. Rev. Lett. **94**, 013401 (2005).
- [21] T. Döppner, T. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer, *Ion and electron emission from silver nanoparticles in intense laser fields*, Phys. Rev. A **73**, 031202 (2006).
- [22] E. Giglio, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Impact of two-body collisions on explosion dynamics of irradiated clusters*, J. Phy. B **34**, 253 (2001).
- [23] E. Giglio, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Angular distribution of emitted electrons in sodium clusters: A semiclassical approach*, Phys. Rev. A **67**, 043202 (2003).
- [24] G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius und F. Krausz, *Measurement of the Phase of Few-Cycle Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **91**, 253004 (2003).
- [25] F. Krausz und M. Ivanov, *Attosecond physics*, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).
- [26] W. H. Kegel, *Plasmaphysik* (Springer, Berlin, 1998).
- [27] T. Fennel und J. Köhn, in *Computational Many-Particle Physics, Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin, 2008).

- [28] A. Messiah, *Quantenmechanik* (de Gruyter, Berlin, 1976).
- [29] G. F. Bertsch, *Nuclear physics with heavy ions and mesons* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978).
- [30] E. Wigner, *On the quantum correction for thermodynamic equilibrium*, Phys. Rev. **40**, 739 (1932).
- [31] P. A. M. Dirac, *Exchange phenomena in the Thomas-Fermi-atom*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930).
- [32] O. Gunnarsson und B. Lundquist, *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [33] J. P. Perdew und A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [34] G. F. Bertsch und S. D. Gupta, *A guide to microscopic models for intermediate energy heavy ion collisions*, Phys. Rep. **160**, 191 (1988).
- [35] C. Jarzynski und G. F. Bertsch, *Numerical convergence in solving the Vlasov equation*, Phys. Rev. C **53**, 1028 (1996).
- [36] A. Domsps, A. S. Krepper, V. Savalli, P. G. Reinhard und E. Suraud, *On fermionic stability of Vlasov descriptions of finite Coulomb systems*, Ann. Phys. (Leipzig) **6**, 468 (1997).
- [37] R. Hockney und J. Eastwood, *Computer simulation using particles* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [38] A. Castro, A. Rubio und M. Stott, *Solution of Poisson's equation for finite systems using plane-wave methods*, Can. J. Phys. **81**, 1151 (2003).
- [39] T. L. Beck, *Real-space mesh techniques in density-functional theory*, Rev. Mod. Phys. **72**, 1041 (2000).
- [40] T. Fennel, G. F. Bertsch und K.-H. Meiwes-Broer, *Ionization dynamics of simple metal clusters in intense fields by the Thomas-Fermi-Vlasov method*, Eur. Phys. J. D **29**, 367 (2004).
- [41] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [42] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [43] E. Teller, *On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory*, Rev. Mod. Phys. **34**, 627 (1962).

- [44] E. H. Lieb, *The stability of matter*, Rev. Mod. Phys. **48**, 553 (1976).
- [45] Y. L. Klimontovich, *Kinetic Theory of Nonideal Gases and Nonideal Plasmas* (Pergamon Press, Oxford, 1982).
- [46] M. Schmidt, T. Janke und R. Redmer, *On the Influence of the Pauli Exclusion Principle on the Transport Properties of Dense Coulomb Systems*, Contrib. Plasma Phys. **29**, 431 (1989).
- [47] E. Uehling und G. Uhlenbeck, *Transport Phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac Gases I*, Phys. Rep. **43**, 552 (1933).
- [48] P. Debye und E. Hückel, *Zur Theorie der Elektrolyte*, Z. Physik **24**, 185 (1923).
- [49] D. Kremp, M. Schlanges und W.-D. Kraeft, *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas* (Springer, Berlin, 2004).
- [50] R. Zimmermann, *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors* (Teubner, Leipzig, 1988).
- [51] T.-Y. Wu und T. Ohmura, *Quantum Theory of Scattering* (Prentice-Hall International, London, 1962).
- [52] H. Faxen und J. Holtsmark, *Beitrag zur Theorie des Durchganges langsamer Elektronen durch Gase*, Z. Phys **45**, 307 (1927).
- [53] M. Abramowitz und I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publ., New York, 1972).
- [54] N. F. Mott, *The Collision between Two Electrons*, Proc. R. Soc. A **126**, 259 (1930).
- [55] W. Ekardt, *Dynamical Polarizability of small metal particles: Self-consistent spherical jellium background model*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1925 (1984).
- [56] T. Fennel, *Semiklassische Vlasov-Simulationen zur Beschreibung der Ionisationsdynamik von Metallclustern in intensiven Laserfeldern*, Dissertation, Universität Rostock, Institut für Physik, 2005.
- [57] S. Kümmel, P.-G. Reinhard und M. Brack, *Structure and optic response of the  $\text{Na}_9^+$  and  $\text{Na}_{55}^+$  clusters*, Eur. Phys. J. D **9**, 149 (1999).
- [58] O. Kostko, B. Huber, M. Moseler und B. von Issendorff, *Structure Determination of Medium-Sized Sodium Clusters*, Phys. Rev. Lett. **98**, 043401 (2007).
- [59] T. E. Simos und P. S. Williams, *On finite difference methods for the solution of the Schrödinger equation*, Computers Chem. **23**, 513 (1999).
- [60] J. Vigo-Aguiar und T. E. Simos, *Review of Multistep Methods for the Numerical Solution of the Schrödinger Equation*, Int. J. Quantum Chem. **103**, 278 (2005).

- [61] Z. Anastassi und T. Simos, *Numerical multistep methods for the efficient solution of quantum mechanics and related problems*, Phys. Reports **482-483**, 1 (2009).
- [62] B. V. Numerov, *A Method of Extrapolation of Perturbations*, Monthly Notice of the Royal Astronomical Society **84**, 592 (1924).
- [63] J. A. Wheeler, *Wave Functions for Large Arguments by the Amplitude-Phase Method*, Phys. Rev. **52**, 1123 (1937).
- [64] J. L. Peacher und J. G. Wills, *Rapid Calculation of Electron Scattering Factors*, J. Chem. Phys. **46**, 4809 (1967).
- [65] F. Sigeneger, S. Arndt, R. Redmer, M. Luft, D. Tamme, W.-D. Kraeft, G. Röpke und T. Meyer, *Transport Cross Sections for Charged Particle Scattering in (Dense-) Cesium Plasma; Electrical Conductivity*, Physica A **152**, 365 (1988).
- [66] P. Deuflhard und A. Hohmann, *Numerische Mathematik 1* (de Gruyter, Berlin, 2008).
- [67] J. R. Dormand, M. E. El-Mikkawy und P. J. Prince, *Families of Runge-Kutta-Nystrom Formulae*, IMA Journal of Numerical Analysis **7**, 235 (1987).
- [68] E. Fehlberg, *Classical Fifth-, Sixth-, Seventh-, and Eighth-Order Runge-Kutta Formulas with Stepsize Control*, NASA Technical Report TR-R-287 (1968).
- [69] T. E. Hull, W. H. Enright, B. M. Fellen und A. E. Sedgwick, *Comparing Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, SIAM J. Numer. Anal. **9**, 603 (1972).
- [70] A. Doms, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Fermionic Vlasov Propagation for Coulomb Interacting Systems*, Ann. Phys. **260**, 171 (1997).
- [71] E. Giglio, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Hybrid Ensemble Method for the UU Collision Term*, Int. J. Mod. Phys. C **12**, 1439 (2001).
- [72] P.-G. Reinhard und E. Suraud, *On Dissipative Features of the Vlasov Equation: I. Relaxation in Vlasov Dynamics*, Ann. Phys. **239**, 193 (1995).
- [73] P.-G. Reinhard und E. Suraud, *On Dissipative Features of the Vlasov Equation: II. Analysis of a Dissipative Pattern*, Ann. Phys. **239**, 216 (1995).
- [74] E. Giglio, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Semi-classical description of ionic and electronic dynamics in metal clusters*, Ann. Phys. **4**, 291 (2002).
- [75] K. Gütter, P.-G. Reinhard, K. Wagner und C. Toepffer, *Dissipative Linear Response in a Fermion System, II*, Ann. Phys. **225**, 339 (1993).
- [76] J. W. Serene und D. Rainer, *The Quasiclassical Approach to Superfluid  $^3\text{He}$* , Phys. Rep. **101**, 221 (1983).

- [77] A. Domsps, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Theoretical Estimation of the Importance of Two-Electron Collisions for Relaxation in Metal Clusters*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5524 (1998).
- [78] G. Zwacknagel, C. Toepffer und P.-G. Reinhard, *Stopping of heavy ions in plasmas at strong coupling*, Phys. Rep. **309**, 117 (1999).
- [79] J. Friedel, *Metallic alloys*, Il Nuovo Cimento **7**, 287 (1958).
- [80] A. P. Lifschitz und N. R. Arista, *Velocity-dependent screening in metals*, Phys. Rev. A **57**, 200 (1998).
- [81] I. Nagy und A. Bergara, *A model for the velocity-dependent screening*, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B **115**, 58 (1996).
- [82] R. A. Redmer, G. Röpke, F. Morales und K. Killmann, *Effects of dynamical screening on the electrical conductivity of fully ionized nondegenerate hydrogen plasma*, Phys. Fluids B **2**, 390 (1990).
- [83] J. Köhn, R. Redmer, K.-H. Meiwes-Broer und T. Fennel, *Non-resonant absorption enhancement in laser-excited simple metal clusters through electron-electron collisions*, Phys. Rev. A **77**, 033202 (2008).
- [84] F. Calvayrac, A. Domsps, P.-G. Reinhard, E. Suraud und C. A. Ullrich, *Ionization and energy deposition in metal clusters irradiated by intense lasers*, Eur. Phys. J. D **4**, 207 (1998).
- [85] A. Domsps, P.-G. Reinhard und E. Suraud, *Semi-classical Electron Dynamics in Metal Clusters beyond Mean-Field*, Ann. Phys. (N. Y.) **280**, 211 (2000).
- [86] J. R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions* (Wiley, New York, 1972).
- [87] K. Yabana und G. Bertsch, *Time-dependent local-density approximation in real time*, Phys. Rev. B **54**, 4484 (1996).
- [88] C. Legrand, E. Suraud und P. Reinhard, *Semi-classical description of small Na clusters structure and dynamics*, J. Phys. B **39**, 2481 (2006).
- [89] M. Schmidt und H. Haberland, *Optical spectra and their moments for sodium clusters,  $Na_N^+$ , with  $3 \leq N \leq 64$* , Eur. Phys. J. D **6**, 109 (1999).
- [90] W. Kohn, *Cyclotron Resonance and de Haas–van Alphen Oscillations of an Interacting Electron Gas*, Phys. Rev. **123**, 1242 (1961).
- [91] J. F. Dobson, *Harmonic-Potential Theorem: Implications for Approximate Many-Body Theories*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2244 (1994).

- [92] L. Brey, N. F. Johnson und B. I. Halperin, *Optical and magneto-optical absorption in parabolic quantum wells*, Phys. Rev. B **40**, 10647 (1989).
- [93] J. Blocki, Y. Boneh, J. R. Nix, J. Randrup, M. Robel, A. J. Sierk und W. J. Swiatecki, *One-Body Dissipation and the Super-Viscosity of Nuclei*, Ann. Phys. **113**, 330 (1978).
- [94] W. D. Myers, W. J. Swiatecki, T. Kodama, L. J. El-Jaick und E. R. Hilf, *Droplet model of the giant dipole resonance*, Phys. Rev. C **15**, 2032 (1977).
- [95] V. Nesterenko, W. Kleinig und P.-G. Reinhard, *Landau fragmentation and deformation effects in dipole response of sodium clusters*, Eur. Phys. J. D **19**, 57 (2002).
- [96] T. Brabec und F. Krausz, *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics*, Rev. Mod. Phys. **72**, 545 (2000).
- [97] K. J. Schafer und K. C. Kulander, *Energy analysis of time-dependent wave functions: Application to above-threshold ionization*, Phys. Rev. A **42**, 5794 (1990).
- [98] P. B. Corkum, *Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [99] G. Paulus, W. Becker, W. Nicklich und H. Walther, *Rescattering effects in above-threshold ionization: a classical model*, J. Phys. B **27**, L703 (1994).
- [100] D. B. Milošević, G. G. Paulus und W. Becker, *High-order above-threshold ionization with few-cycle pulse: a meter of the absolute phase*, Optics Express **11**, 1418 (2003).
- [101] M. Nisoli, S. D. Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania und F. Krausz, *Compression of high-energy laser pulses below 5 fs*, Opt. Lett. **22**, 522 (1997).
- [102] D. H. Sutter, L. Gallmann, N. Matuschek und U. Keller, *Frontiers in Ultrashort Pulse Generation: Pushing the Limits in Linear and Nonlinear Optics*, Science **286**, 1507 (1999).
- [103] A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Hänsch und F. Krausz, *Attosecond control of electronic processes by intense light fields*, Nature **421**, 611 (2003).
- [104] H. S. Nguyen und A. D. Bandrauk, *Asymmetry of above-threshold ionization of metal clusters in two-color laser fields: A time-dependent density-functional study*, Phys. Rev. A **69**, 063415 (2004).
- [105] T. Fennel, T. Döppner, J. Passig, C. Schaal, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer, *Plasmon-Enhanced Electron Acceleration in Intense Laser Metal-Cluster Interactions*, Phys. Rev. Lett. **98**, 143401 (2007).

- [106] U. Saalmann und J. M. Rost, *Rescattering for Extended Atomic Systems*, Phys. Rev. Lett. **100**, 133006 (2008).
- [107] J. Struckmeier und C. Riedel, *Exact Invariants for a Class of Three-Dimensional Time-Dependent Classical Hamiltonians*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3830 (2000).
- [108] F. H. M. Faisal, *Gauge-equivalent intense-field approximations in velocity and length gauges to all orders*, Phys. Rev. A **75**, 063412 (2007).
- [109] J. R. Dormand, M. E. El-Mikkawy und P. J. Prince, *High-Order Embedded Runge-Kutta-Nystrom Formulae*, IMA Journal of Numerical Analysis **7**, 423 (1987).
- [110] A. Matsumoto, *Generalised matrix elements in discrete and continuum states for the Morse potential*, J. Phys. B **21**, 2863 (1988).
- [111] V. Bargmann, *On the Connection between Phase Shifts and Scattering Potential*, Rev. Mod. Phys. **21**, 488 (1949).
- [112] R. G. Newton, *Analytic Properties of Radial Wave Functions*, J. Math. Phys. **1**, 319 (1960).
- [113] D. H. Kobe und K.-H. Yang, *Energy of a classical charged particle in an external electromagnetic field*, Eur. J. Phys. **8**, 236 (1987).



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken, deren Unterstützung wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat:

- Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer danke ich für den Anstoß und für die Ermutigung, diese Arbeit aufzunehmen.
- Außerordentlich dankbar bin ich Dr. Thomas Fennel für die zahllosen geführten Diskussionen, die konstruktive Kritik während der ganzen Zeit und vor allem für die großartige Unterstützung im Schlußspurt des Promotionsprojekts. Seine Fähigkeit, einfache, verständliche Bilder zur Erklärung von komplexen physikalischen Phänomenen zu finden und mitzuteilen sowie seine ansteckende Begeisterung für die Physik haben meine Motivation, die Arbeit voranzutreiben, wesentlich gefördert.
- Zu Dank verpflichtet bin ich Prof. Dr. Ronald Redmer für die erhaltene Betreuung und insbesondere für die wertvollen Hinweise, die er aus dem weiten Feld der Plasma- und Statistischen Physik beisteuerte.
- Ein großer Dank gebührt Dipl.-Phys. Andreas Przystawik für seine stete Hilfsbereitschaft und den aufopferungsvollen Einsatz beim Korrekturlesen der Dissertation sowie die gewährte Teilhabe an seinem enzyklopädischen Wissen.
- Dank gilt ebenso Dipl.-Phys. Christian Peltz für die mit ihm geführten hilfreichen Diskussionen.
- Schließlich möchte auch meinen Eltern und allen Freunden danken, die mich während des Zeitraums, den das Promotionsprojekt in Anspruch nahm, moralisch immer unterstützt haben.

Ohne einzelne Personen herauszuheben, möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen „Statistische Physik“ und „Cluster und Nanostrukturen“ für die angenehme, kollegiale Arbeitsatmosphäre bedanken.



# Erklärung

gemäß § 4 der Promotionsordnung  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 18.12.2009

---

Jörg Köhn

